DEUX ASPECTS DE L'ETUDE DE LA COUCHE DOUBLE EN ELECTROCHIMIE

Travail présenté par

MONSIEUR GILLES SUSBIELLES

POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT D'ETAT EN SCIENCES PHYSIQUES

13 DEC. 1966

Il m'est particulièrement agréable de remercier :

Le professeur Paul DELAHAY (de l'Université de New-York) dont certaines des théories ont été développées au cours de ce travail de thèse, qui l'a guidé et en a permis l'achèvement grâce à ses nombreuses et fructueuses critiques.

Le professeur Mademoiselle Marguerite QUINTIN qui a beaucoup facilité la mise en route de ce travail et ne m'a pas ménagé ses encouragements.

Les professeurs Guy PANNETIER et Léon JACQUE qui m'ont intéressé à la Chimie Physique et à la recherche fondamentale lorsque j'étais élève à l'Ecole Polytechnique.

Le groupe d'étude des Piles à Combustibles de l'Institut Français du Pétrole par l'intermédiaire duquel j'ai eu mes premiers contacts avec l'électrochimie.

Mes collègues de laboratoire : pour les aides très diverses qu'ils m'ont apportées, en particulier, par leurs commentaires et leurs discussions.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

La couche double en électrochimie

Historique

L'étude des phénomènes de double-couche repose encore aujourd'hui sur le modèle simple proposé par Gouy-Chapman et sur l'isotherme d'adsorption de Gibbs, pour les interfaces mercure-électrolytes. C'est Grahame qui montra comment on pouvait déduire des mesures de capacité de couche double des données thermodynamiques très précises. Il utilisa l'électrode à goutte de mercure et pris soin de la purification des solutions. Il introduisit l'hypothèse que la capacité de la couche compacte ne dépendait que de la charge de l'électrode et non de la concentration de l'électrolyte. Ceci servit de point de départ aux études sur la structure de la couche compacte.

L'existence des phénomènes d'adsorption conduisit Grahame, dans le cas des ions, à préciser un modèle en admettant que les ions spécifiquement adsorbés pouvaient se rapprocher davantage de l'électrode que les autres, d'où la distinction entre plan interne d'Helmholtz et plan externe d'Helmholtz, la théorie de Gouy-Chapman s'appliquant jusqu'à ce dernier. Ceci permet de calculer les quantités d'ions spécifiquement adsorbés - Grahame et Soderberg - 1954 et amène le problème des isothermes.

Ce problème fut d'abord résolu par Frumkin pour les substances neutres en supposant que l'isotherme de Langmuir était correcte en gardant constant le potentiel d'électrode et en introduisant les interactions entre particules de la même façon que pour l'équation d'état des gaz. En fait, c'est Parsons, en 1955, qui commença des recherches systématiques. Pour fixer une isotherme sans ambiguité, il faut utiliser des données d'une très grande précision. Le résultat le plus important qui en ressort est la relation entre l'énergie libre d'adsorption et la charge de l'électrode. Parsons obtint une relation linéaire dans le cas de l'adsorption ionique. Cependant, cette dernière est compliquée par la nécessité de tenir compte de la localisation des charges, comme l'ont montré Esin, Shikov, Ershler, Grahame, Parsons et plus tard Levich et Krylov puis Buff et Stillinger, Mac Donald et Barlow et enfin Levine et ses collaborateurs.

C'est dans ce même esprit que nous avons entrepris une étude de l'adsorption d'un cation et son application au problème de l'adsorption simultanée d'anions et de cations.

La couche double avec adsorption spécifique de cations cas du fluorure de thallium.

Introduction.

La structure de la couche double en présence d'anions spécifiquement adsorbés a été étudiée en détail.[1] Une étude similaire n'avait jamais été entreprise pour les cations quoi qu'il fut connu que l'un d'entre eux Tl^+ était fortement adsorbé comme l'avait montré Frumkin et ses collaborateurs[2-4] et comme l'avaient confirmé par la suite les études de rectification faradaïque[5] et d'impédance d'électrode[6] pour la décharge de Tl^+ sur amalgame de thallium.

Nous décrivons donc une étude détaillée de la couche double avec adsorption d'ions Tl^+ pour des potentiels où il n'y a pratiquement pas dépôt de thallium métallique. ($1,5 \times 10^{-5}$ M de thallium dans le mercure au pire). Il n'est pas conseillé d'utiliser les ions tétraalkylammonium[7] pour une telle étude car ils ont un caractère " organique " très marqué lorsqu'ils sont adsorbés. L'association ionique complique l'interprétation comme l'ont fait remarquer Gierst et ses collaborateurs.

Le fluorure a été choisi comme anion pour deux raisons :

a) la quantité de complexes qu'il forme est négligeable[9] (pK = -0.10 pour TlF), et par conséquent, Tl^+ et F^- peuvent être considérés isolément.

b) de tous les anions, il est le moins sujet à l'adsorption spécifique (quoiqu'elle ne soit pas nécessairement négligeable).

L'interprétation repose largement sur les études de Grahame et Parsons. On peut aussi essayer d'appliquer aux résultats de ce travail, les investigations récentes sur les effets de localisation des charges dans la couche double (particulièrement celles de Mac Donald et Barlow et celles de Lévine).

Partie expérimentale.

Préparation de TlF. Les étapes sont les suivantes :

$$Tl_2SO_4 \xrightarrow{Ba(OH)_2} TlOH \xrightarrow{CO_2} Tl_2CO_3 \xrightarrow{HF} TlF$$

Il n'y avait pas de Ba^{2+} restant dans le carbonate de Thallium. Le fluorure de Tl fut alors desséché complètement par évaporation dans

une coupelle de platine et fondu à 300°. Le dosage par l'iodate permit de constater une teneur en Tl^+ supérieure à 99,5%.

Les solutions étaient préparées avec de l'eau bidistillée et traitées avec du charbon activé et purifié (méthode de Barker) afin d'enlever toute trace d'impuretés organiques adsorbables. La concentration en Tl^+ fut vérifiée après le traitement au charbon.

Mesures. Nous avons employé la cellule suivante :
Hg | TlF (c) | TlF (0,1 M) | NaF (0,42 M) | NaCl (4,2 M) | électrode au calomel (électrode au calomel saturée). Les potentiels de jonction (grandeur non thermodynamique) sont sans importance car ils restent constants. Leurs valeurs sont inférieures à 0,010 volt entre le compartiment renfermant 0.1 M TlF (+) et l'électrode saturée (-). Le compartiment rempli de solution de ClNa (4,2 M) ne sert pratiquement à rien, mais a été conservé néanmoins pour toutes les mesures.

Pour la détermination thermodynamique des excès superficiels de Tl^+ il suffit de fixer le potentiel (E-) de l'électrode de mercure par rapport à une électrode de référence réversible vis-à-vis du fluorure. On peut alors calculer le voltage appliqué à la cellule après correction pour le potentiel de jonction TlF (c) - TlF (0.1 M). Cette méthode fut appliquée par Grahame et Soderberg [10] qui en donnèrent le détail. La valeur approchée du nombre de transport de Tl^+ pour une solution de TlF fut calculée à partir des mobilités de Tl^+ et de F^- à dilution infinie [11].

Les capacités différentielles de couche double furent mesurées à 400 cps sur une électrode à goutte de mercure et un pont d'impédance correspondant au schéma classique. L'équilibrage était réalisé après un temps de 9 sec. pendant la formation de la goutte et peu avant qu'elle ne tombe.

Les tensions superficielles furent mesurées avec un électromètre de Gouy à l'aide d'un cathétomètre (Griffin et George) permettant les lectures à $\pm$ 0,001 cm près. Un capillaire dont la paroi interne était recouverte de Desicote fut utilisé car les capillaires sont attaqués par le fluorure. Le mercure " colle " aux parois des capillaires. Deux capillaires ainsi traités furent utilisés et auparavant calibrés à l'aide de solutions de chlorure de potassium 0.1M [12].

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546821_0045

La différence entre les deux était inférieure à 1%. L'angle de contact du mercure avec le verre était sans aucun doute différent de zéro avec un capillaire protégé par un " produit hydrophobe ". Mais les mesures étant cohérentes, il n'a pas varié beaucoup dans le domaine de tension couvert lors des mesures. Le bon accord régnant entre les mesures électrocapillaires et les mesures de capacité pourrait en être une autre preuve. En fait, il est très difficile de recouvrir la paroi interne d'un capillaire et il est tout à fait possible que la Desicote ne soit pas restée sur la paroi, ce qu'expliquerait l'absence de différences et l'ordre de grandeur convenable des tensions mesurées. Le capillaire utilisé avec l'électrode à goutte était effectivement recouvert de Desicote, la valeur constante du temps de goutte en est une preuve suffisante.

Résultats et analyse thermodynamique.

Courbes électrocapillaires, capacité différentielle et charge de l'électrode. Les courbes électrocapillaires (γ en fonction de E) étaient déterminées pour les concentrations de fluorure de thallium suivantes : 0,025, 0,055, 0,082, 0,11, 0,136, 0,164, 0,2, et 0,3 M. Les lectures étaient faites à des intervalles de 0,02 volt entre -0,05 v et -0,2 v par rapport à l'électrode saturée au calomel. Les capacités différentielles ( ) étaient mesurées pour les mêmes concentrations tous les 25 millivolts entre + 0,25 v et - 0,25 v par rapport à l'électrode saturée au calomel. Les figures 1 et 2 montrent quelques-uns des résultats mais des données complètes sont disponibles. Les mesures ne furent pas poussées en direction de potentiels plus positifs car l'adsorption de Tl^+ y est faible et F^- est susceptible d'y être spécifiquement adsorbé.

Les mesures de γ sont beaucoup plus délicates que les mesures de capacité. C'est pourquoi un domaine de potentiel beaucoup plus restreint que lors des mesures de capacité a été choisi. De plus, ces dernières effectuées sur une surface sans cesse renouvelée sont moins sensibles à la contamination par traces d'impuretés organiques adsorbables. Les courbes C fonction de E doivent être intégrées deux fois pour donner γ en fonction de E. Le procédé utilisé par Grahame[10-13] pour calculer les deux constantes d'intégration ne pourrait pas être

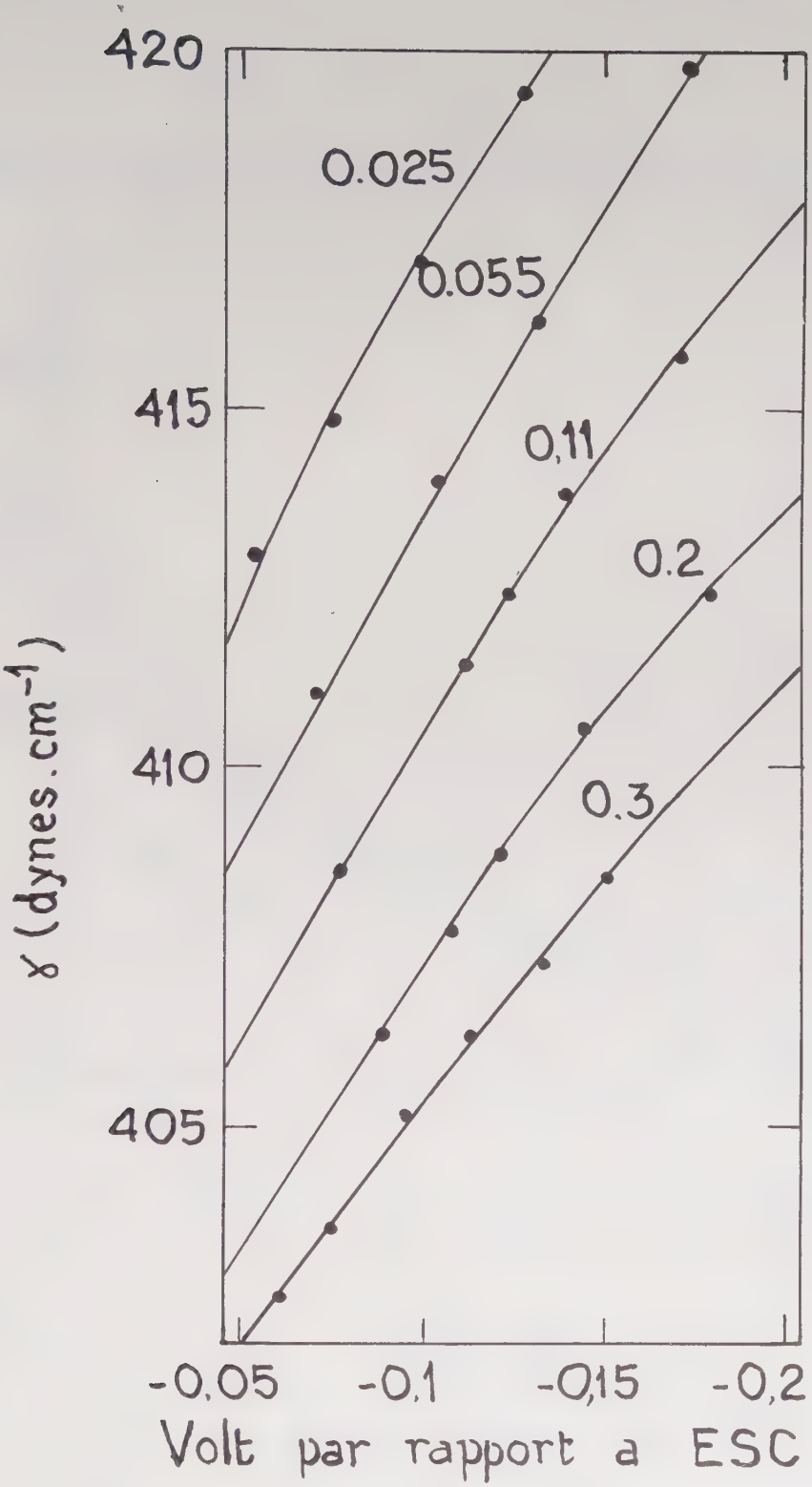

420
415
410
405
0.025
0.055
0,11
0.2
0.3
γ (dynes.cm⁻¹)
-0.05
-0.1
-0,15
-0,2
Volt par rapport a ESC

Fig.1

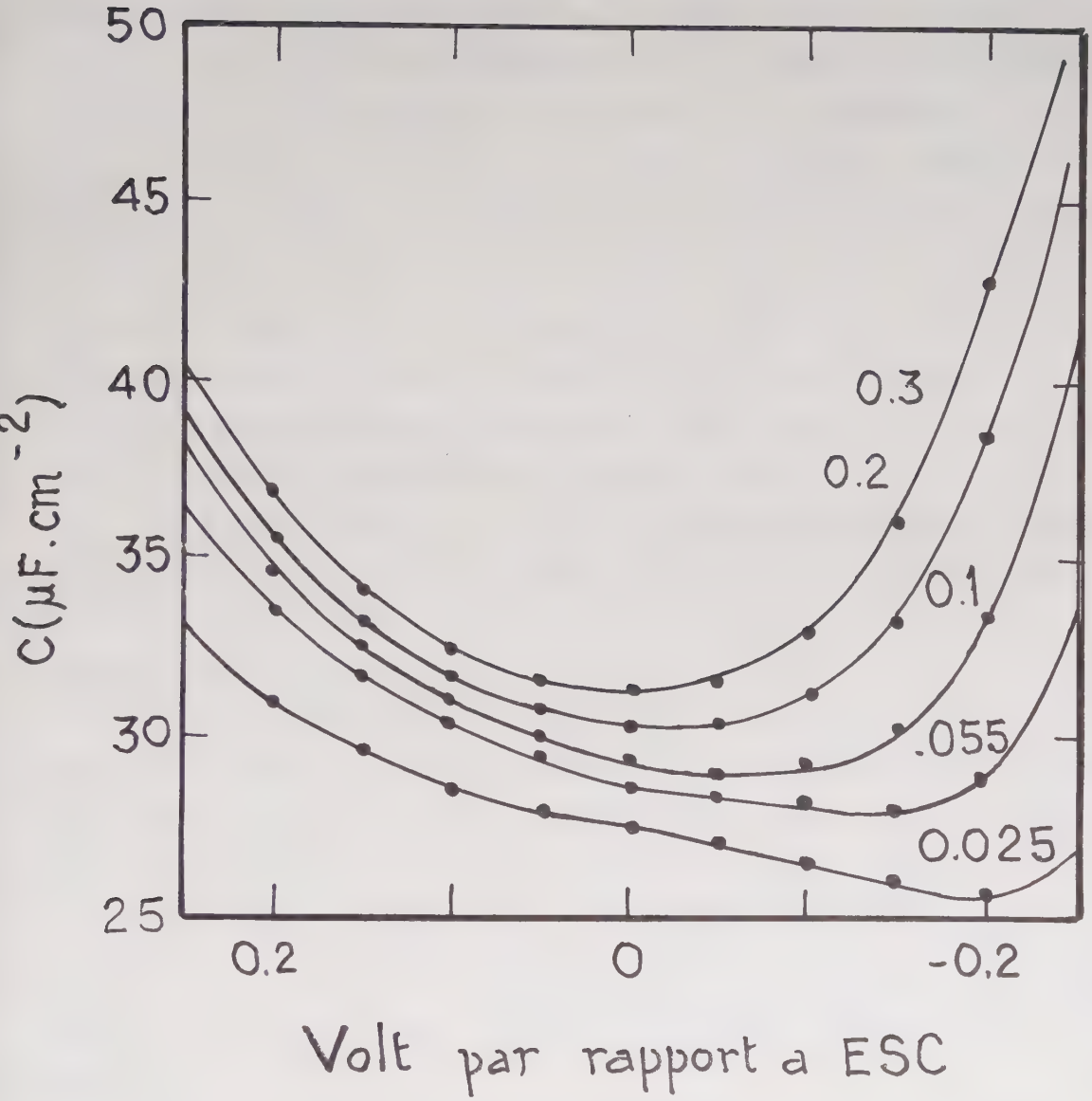

50
45
40
35
30
25
C(μF.cm⁻²)
0.3
0.2
0.1
.055
0.025
0.2
0
-0.2
Volt par rapport a ESC

Fig. 2

appliqué dans le cas présent car le dépôt de thallium au point de charge nulle modifie les propriétés de la couche double. Le procédé suivant fut appliqué :

La charge q de l'électrode était déterminée en un point donné de la courbe électrocapillaire par différentiation graphique. Cette valeur de q et celle correspondante de la tension superficielle donnaient les deux constantes nécessaires à l'intégration des courbes C en fonction de E. La courbe résultante était comparée à la courbe électrocapillaire expérimentale. La différentiation graphique occasionne quelques erreurs. Une valeur de q donnant un meilleur accord était alors choisi et une nouvelle comparaison était faite avec la courbe expérimentale (γ en fonction de E). Un accord meilleur que 0.1% fut obtenu et γ et q pouvaient alors être calculés de 0.25 v à - 0.25 v. Quelques-uns des résultats sont représentés sur la figure 3 et les données complètes sont disponibles.

Nous emploierons q au lieu de E comme abscisse dans les graphiques qui vont suivre, la figure 3 permettant de faire immédiatement la conversion si nécessaire.

Excès superficiels relatifs.

L'excès superficiel relatif Γ_+ de Tl^+ fut calculé par différentiation graphique des fonctions $\gamma(\mu_{TlF})$ μ_{TlF} étant le potentiel chimique de TlF, à potentiel constant (E_c) par rapport à une électrode de référence réversible vis-à-vis de l'ion fluorure. Cette différentiation fut faite deux fois afin de minimiser les erreurs et la valeur de Γ_+ obtenue était la moyenne des deux. Comme le coefficient [illegible] nécessaire pour la préparation de certaines courbes n'était pas connu, il a été estimé par analogie avec les séries suivantes :

acétates de Tl^+, Na^+ et K^+ et perchlorates de Tl^+ et de Na^+

Les données étant fournies par Robinson et Stokes [11] et Harned et Owen [15]. Les coefficients d'activité moyenne suivants furent utilisés: 0.84 (0.025 M), 0.78 (0.055M), 0.76 (0.082M) 0.73 (0.11M), 0.71(0.136M), 0.70 (0.164M), 0.68 (0.2M), et 0.64 (0.3M) Une légère incertitude sur le coefficient d'activité n'est pas grandement préjudiciable.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 4 où

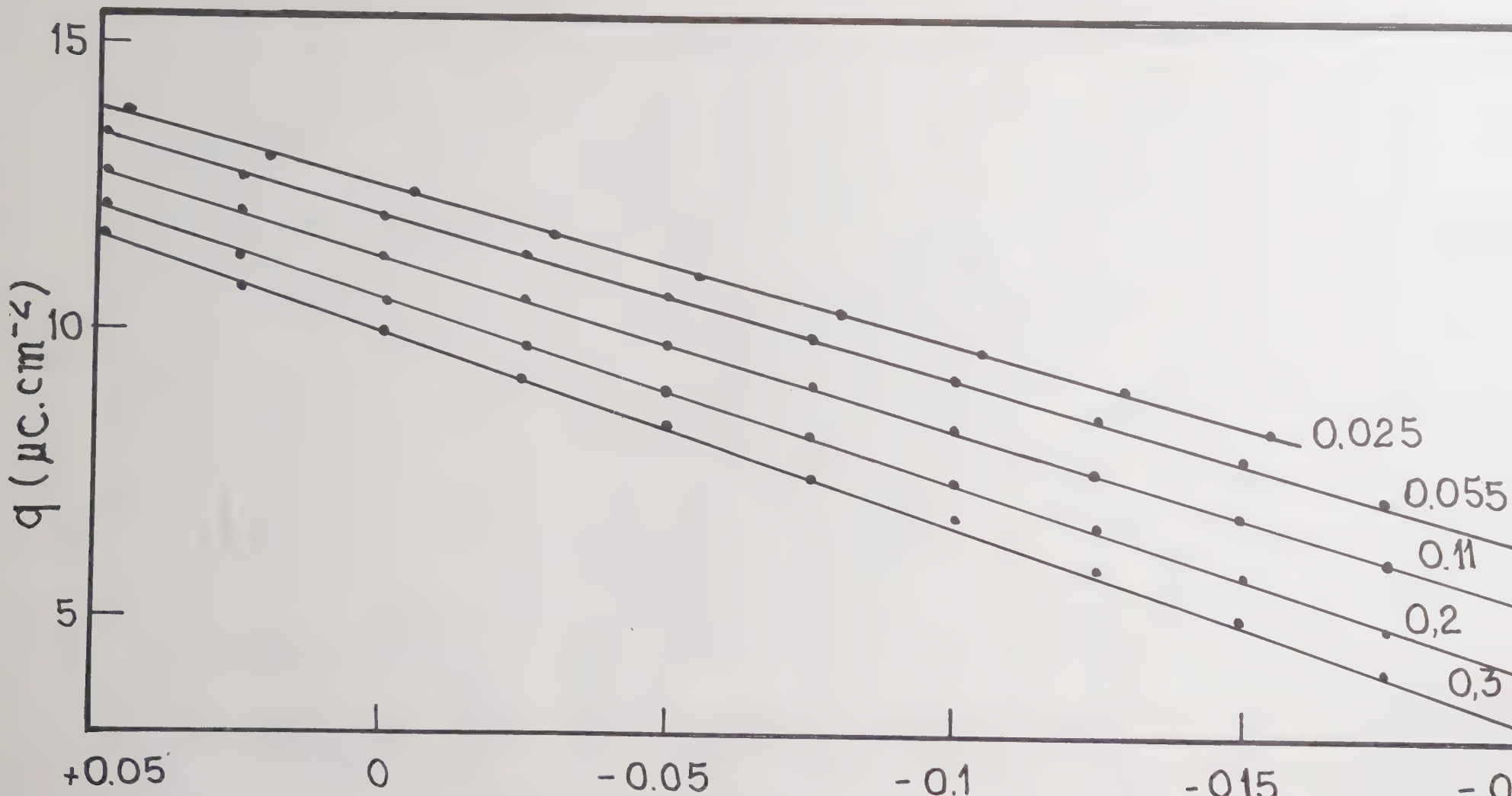

15
10
5
q (μc.cm⁻²)
0.025
0.055
0.11
0,2
0,3
+0.05
0
-0.05
-0.1
-0.15
Volt par rapport a ESC

Fig. 3

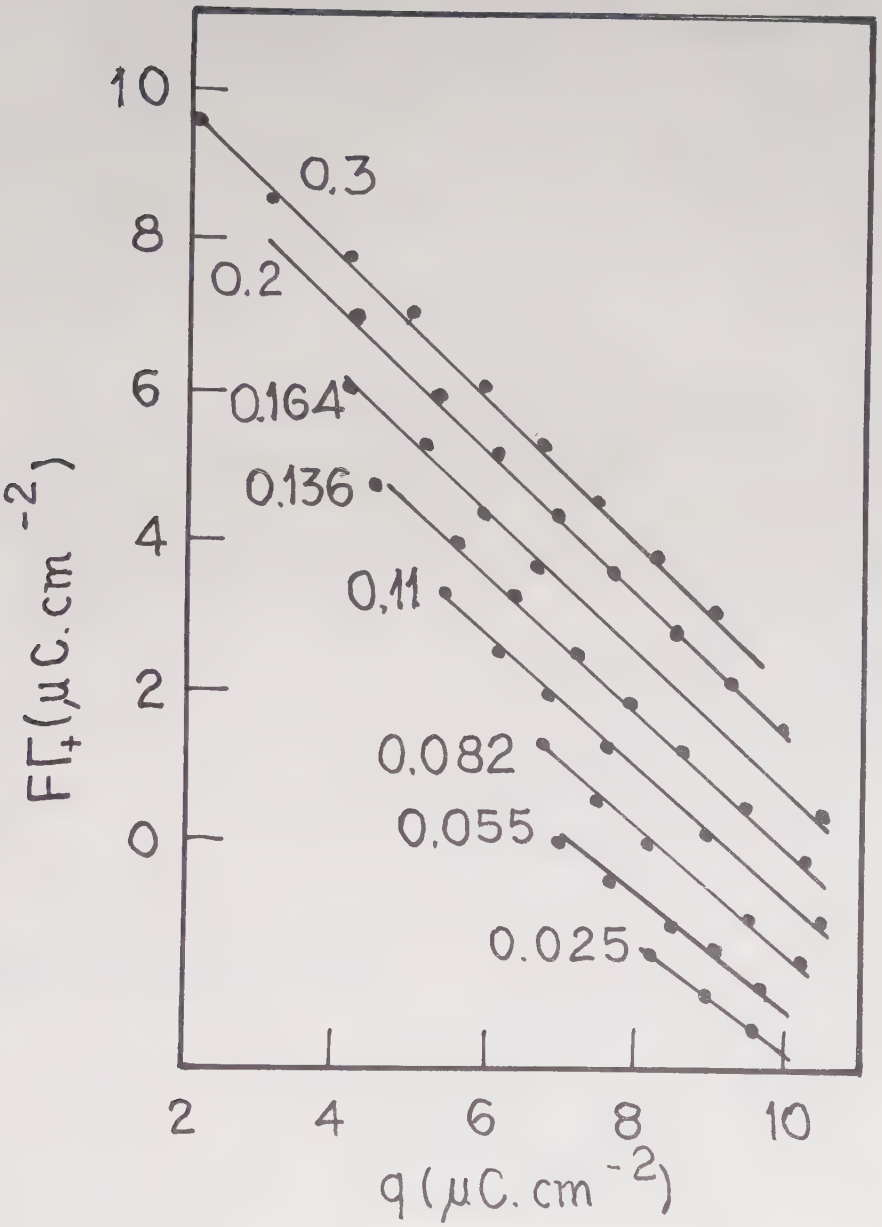

10
8
6
4
2
0
0.3
0.2
0.164
0.136
0.11
0.082
0.055
0.025
2
4
6
8
10
$F\Gamma_+(\mu C.cm^{-2})$
$q(\mu C.cm^{-2})$

Fig. 4

l'on remarquera que Γ_+ est positif pour des valeurs positives de q. Un tel comportement caractérise l'adsorption spécifique d'un cation. S'il n'y avait pas d'adsorption spécifique, on pourrait s'attendre d'après la théorie de Gouy-Chapman, comme Grahame [10-16-17] l'a montré pour le fluorure de potassium, à trouver une valeur limite négative pour $F\Gamma_+$ égale à - 2 μcoulombs cm^{-2}. La valeur limite (si elle existe) correspondrait à des valeurs de q plus positives que celles de la figure 4 et ne pourrait être obtenue à cause des grandes erreurs pour les faibles valeurs de Γ_+. Une telle valeur limite ne saurait être atteinte si le fluorure F^- est sujet à l'adsorption spécifique. (cf : le cas des anions étudiés par Grahame [10-16-17]).

Les excès superficiels relatifs Γ_- de fluorure furent calculés à partir de $F\Gamma_-$ et q et représentés en fonction de q - voir figure 5.

On remarquera également que $F\Gamma_-$ croît très lentement lorsque q devient plus positif, ceci étant quelque peu masqué par la diminution de l'adsorption de Tl. En l'absence d'adsorption spécifique de cations, $F\Gamma_-$ pour le fluorure croît beaucoup plus rapidement avec q, lorsque q est positif, qu'il ne le fait sur les courges de la figure 5 [10-18]. D'autre part l'adsoprtion spécifique de Tl^+ amène une valeur de Γ_- plus grande qu'en l'absence d'adsorption spécifique, toutes les autres conditions étant fixées.

Graphique de Esin et Markov.

Ces graphiques [19] furent préparés pour des valeurs de q = 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12 μcoulombs cm^{-2} et étaient linéaires. Ils caractérisent en fait l'adsorption spécifique de la même façon qu'ils le font dans le cas des halogénures étudiées par Parsons [20]. Ce type de graphique relie les variations de Γ_+ à celle de q lorsque l'on maintient constante la concentration de TlF, car

$$(\partial E_- / \partial \mu)_q = - (\partial \Gamma_+ / \partial q)_\mu \qquad (1)$$

où μ est le potentiel chimique de TlF. Puisque les graphiques représentant les variations de Γ_+ en fonction de q sont linéaires, les courbes d'Esin et Markov doivent l'être aussi. Les pentes varient quelque peu (0,7 lorsque q est grand, 0,8 s'il est faible) et sont

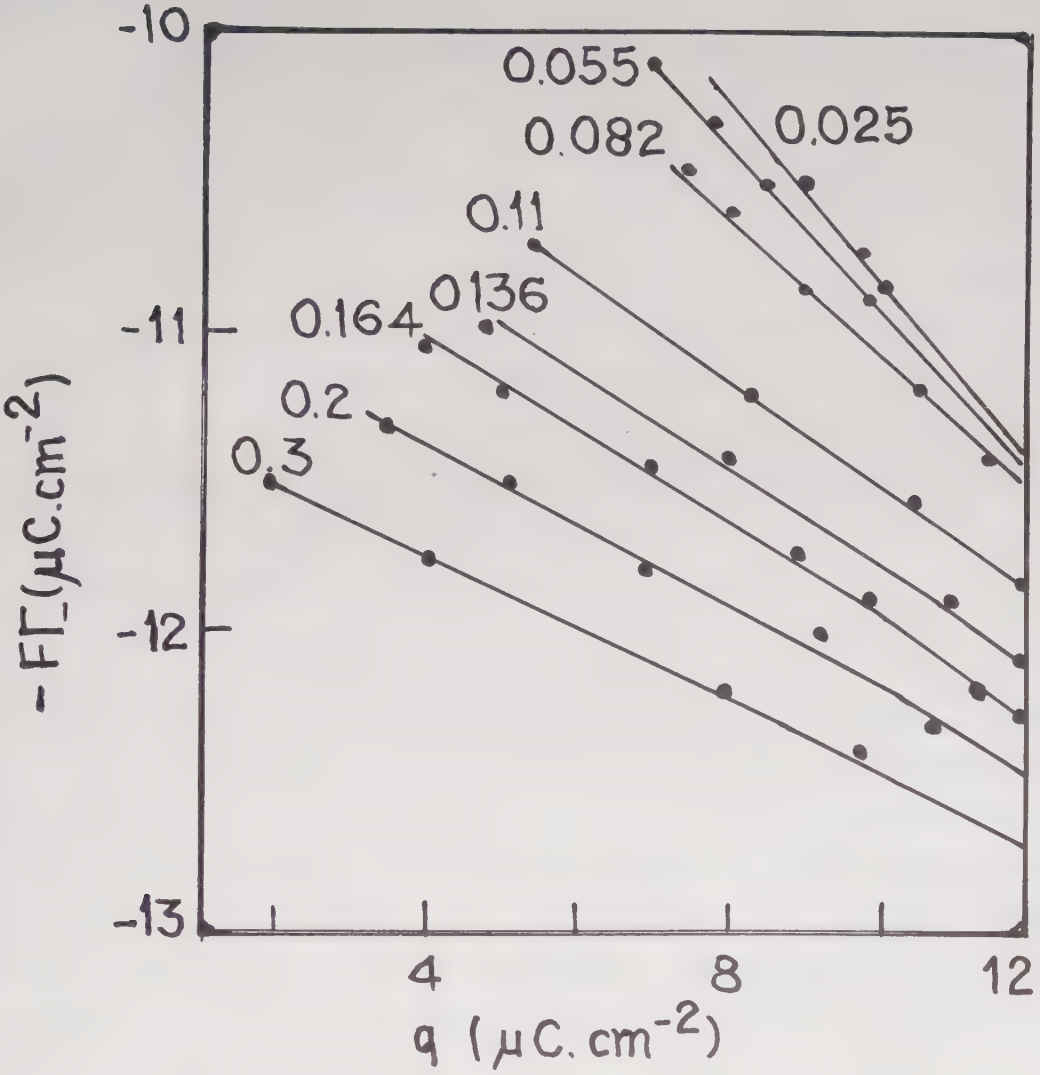

-10
-11
-12
-13
0.055
0.082
0.025
0.11
0.136
0.164
0.2
0.3
4
8
12
$-\Gamma_-(\mu C.cm^{-2})$
$q\ (\mu C.cm^{-2})$

Fig. 5

les mêmes que celles correspondant à la figure [illegible] (0.7 à 0.9).

Analyse nonthermodynamique.

Quantité de Tl^+ spécifiquement adsorbé et potentiel au plan externe d'Helmholtz.

La quantité de Tl^+ spécifiquement adsorbé sera désignée par q_+^1, l'indice "1" étant associé aux charges situées dans le plan interne ou plan d'approche minimum, appelé plan "1". L'indice 2 (ou l'exposant 2) désigne le plan externe. La charge q_+^1 est calculée en soustrayant de $F\Gamma_+$ la charge q_+^{2-s} des ions Tl^+ de la couche diffuse. Ceci peut être fait très simplement comme l'a montré Grahame[10-16-21] dans le cas opposé de l'adsorption d'anions, en appliquant la théorie de Gouy-Chapman et en supposant qu'il n'y a qu'une seule espèce adsorbée spécifiquement. Un calcul plus compliqué n'utilisant pas cette dernière hypothèse peut être envisagé, mais l'adsorption du fluorure étant faible, cela n'apparaît pas nécessaire. Il convient cependant de souligner que cette absence de fluorure adsorbé n'est qu'une hypothèse. Elle repose sur l'accord obtenu par Grahame[22] entre les capacités différentielles calculées et mesurées pour le fluorure de sodium dans des domaines de concentrations et de charges analogues à celles considérées ici. Cet argument n'est pas une preuve parfaite de l'absence d'adsorption spécifique du fluor mais indique en tous cas que, dans les conditions présentes, elle ne peut pas être forte. Donc, puisque le fluor est supposé non adsorbable, $F\Gamma_- = q_-^{2-s}$, où la dernière quantité représente la charge négative de la couche diffuse. D'après la théorie de Gouy-Chapman, on a :

$$q_-^{2-s} = -A\left[\exp(f\phi_2/2) - 1\right] \quad (2)$$

avec

$$f = F/RT \quad (3)$$

$$A = (RT\epsilon c/2\pi)^{1/2} \quad (4)$$

Notations : ϕ_2 potentiel du plan externe ; c concentration en TlF ; ϵ, constante diélectrique, celle de l'eau ; et F, R et T dans leur sens habituel. L'erreur venant de ϵ pris égal à la constante diélectrique de l'eau sans considérer la situation ou la présence d'un électrolyte est négligeable comme l'a indiqué Grahame[25] et comme l'a prouvé Mac Donald[26]. Les valeurs de ϕ_2 calculées à partir de l'équation 2

et des données de la figure 5 sont représentées sur la figure 6. On remarquera que

a) ϕ_2 décroît moins rapidement lorsque E devient plus négatif que dans le cas du fluorure de sodium.

b) ϕ_2 est plus grand pour TlF que pour NaF.

Une table des valeurs de ϕ_2 (nécessaire pour cette comparaison) a été établie par Russell[27], sur la base des résultats expérimentaux de Grahame. (Les potentiels - dans cette table - sont donnés par rapport à l'électrode saturée au calomel, au lieu de l'électrode normale). Ces deux observations s'expliquent par l'adsorption spécifique de Tl^+ et par l'accroissement de Γ_+ lorsque E devient plus négatif. La charge q_+^{2-5} en Tl^+ dans la couche diffuse peut être calculée à partir de :

$$q_+^{2-5} = A\left[\exp\left(-f\phi_2/2\right) - 1\right] \qquad (5)$$

et la charge q_+^1 de Tl^+ adsorbé spécifiquement est telle que :

$$F\Gamma_+ = q_+^1 + q_+^{2-5} \qquad (6)$$

Les graphiques de q_+^1 en fonction de q à μ constant (figure 7) sont essentiellement linéaires. De tels graphiques, sensiblement linéaires, sont obtenus dans le cas de l'iode[28] et peuvent être prévus pour des valeurs de q_+^1 pas trop faibles comme l'a montré Parsons[29]. La valeur maximum de q_+^1 pour Tl+ (12.3 μcoulombs cm^{-2}) est plus faible que la valeur maximum de q^1 obtenue par Grahame[18] pour l'iode ($\simeq$ 40 μcoulombs cm^{-2}) pour une concentration comparable de KI (0.25 M). Des valeurs plus grandes de q_+^1 pour I^- seraient obtenues pour q plus négatif mais la décharge de Tl^+ intervient alors.

Potentiel dans la couche compacte : Puisque ϕ_2 est connu d'après les calculs précédents, on peut en déduire la chute de potentiel au travers de la couche compacte $\phi_M - \phi_2$, ϕ_M étant le potentiel rationnel[28] (E_z = - 0.446 v par rapport à l'électrode saturée au calomel pour notre cellule). Les graphiques correspondantes sont linéaires (figure 8), excepté pour les plus faibles valeurs des Γ_+^1, ils sont parallèles. La même linéarité et le même parallélisme se retrouvent dans le cas de I^- (Grahame) et dans celui de Cl^- (Grahame et Parsons[30]). Un écart par rapport à la linéarité analogue à celui de la figure 8 fut aussi noté pour Cl^-.

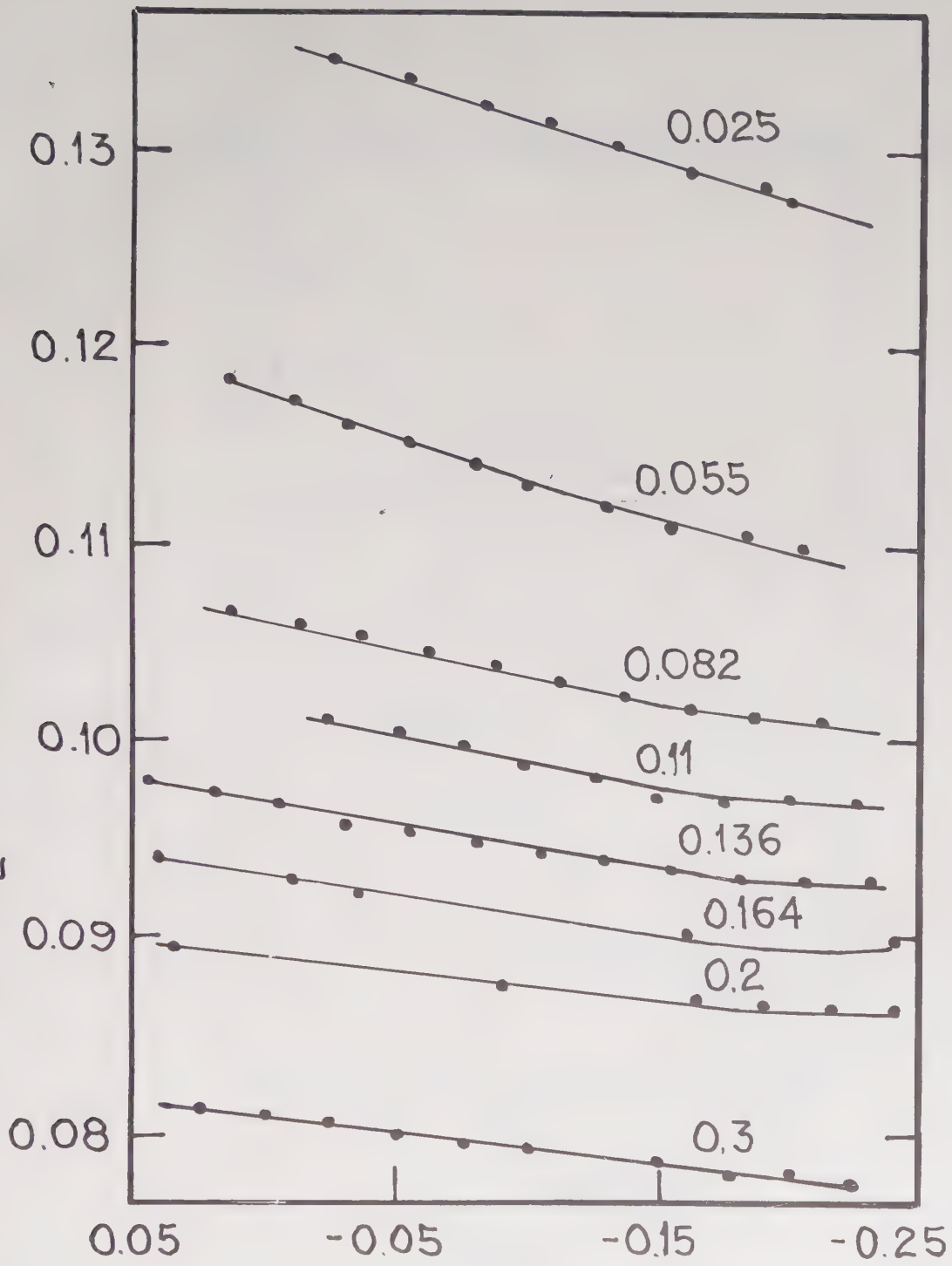

0.025
0.055
0.082
0.11
0.136
0.164
0.2
0.3
0.13
0.12
0.11
0.10
0.09
0.08
$\phi_2(V)$
0.05
-0.05
-0.15
-0.25
Volt par rapport a ESC

Fig.6

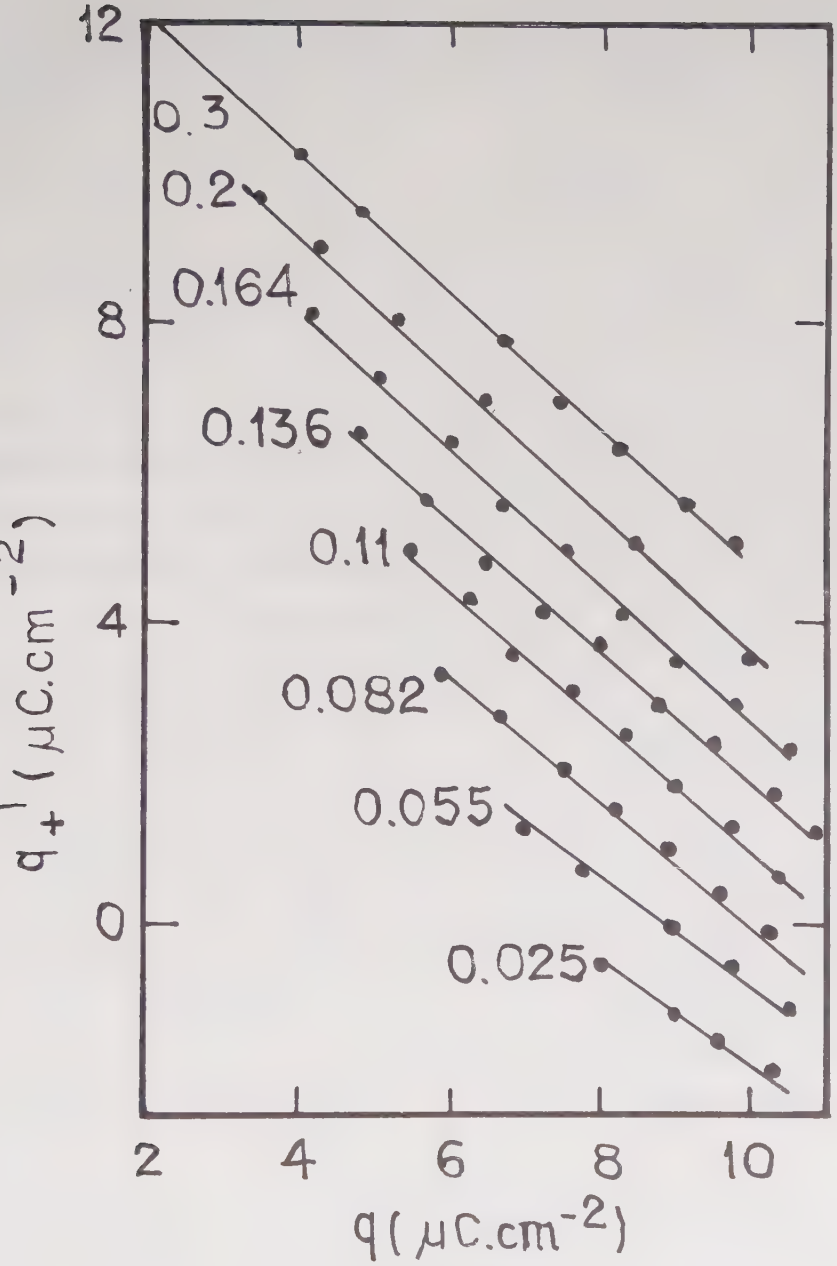

12
8
4
0
2
4
6
8
10
0.3
0.2
0.164
0.136
0.11
0.082
0.055
0.025
q_+^{-1} ($\mu C.cm^{-2}$)
q ($\mu C.cm^{-2}$)

Fig.7

Nous pouvons diviser[28-30] $\phi_M - \phi_2$ de la manière suivante :

$$\phi_M - \phi_2 = q'_+(\phi_M - \phi_2) + q(\phi_M - \phi_2) \qquad (7)$$

où les deux contributions correspondent aux fractions de $(\phi_M - \phi_2)$, dues à q'_+ et q, respectivement. Introduisant les capacités intégrales[30] (indiqué par l'indice " i "), nous écrivons :

$$\phi_M - \phi_2 = (q'_+ / C_a^i) + (q / C_b^i) \qquad (8)$$

où Ca^i correspond à la charge q'_+ et Cb^i à la charge q. Ces capacités s'obtiennent directement à partir de la figure 8 et sont égales à : $C_a^i = 32$ ou $34 \mu F.cm^{-2}$ et et $Cb^i = 16$ ou $17 \mu F\ cm^{-2}$ dans le domaine des valeurs de q utilisées. La capacité Cb^i peut être comparée avec la capacité intégrale de la couche double en l'absence d'adsorption spécifique comme l'ont fait Grahame[31] (avec les capacités différentielles) et Grahame et Parsons[30]. Ils obtinrent des valeurs comparables pour I^- et Cl^- quoique les valeurs de C_b^i pour Cl^- fussent quelque peu inférieures (pour $q > 8 \mu$coulombs cm^{-2}) à celles obtenues dans le cas où il n'y avait pas d'adsorption spécifique (KF). Grahame[28] admit que cet accord était inattendu et l'interprèta comme indiquant que la constante diélectrique de la couche compacte n'est pas affectée par le champ des anions spécifiquement adsorbés. Ceci est discutable mais, de toute façon, cet accord n'est pas réalisé dans le cas de la figure 8. (la capacité intégrale pour KF à des valeurs de q du même ordre de grandeur que celle de la figure 8, est à peu près $31 \mu F.cm^{-2}$). Il faut noter également que C_a^i pour Tl (32 à $34 \mu F.cm^{-2}$) est aussi beaucoup plus bas que la valeur trouvée dans le cas de l'iode ($75\ F.cm^{-2}$).

A moins que l'adsorption spécifique du fluor ne perturbe complètement les données, ce qui est peu probable, il semble que la division de $\phi_M - \phi_2$ en deux contributions selon l'équation 7, ne soit pas justifiée. Cette équation est écrite sur la base implicite d'une relation simple, venant directement de l'électrostatique, entre le potentiel et la charge. Ce modèle ne devrait pas être valable. Le même problème sera examiné dans la partie suivante lors de l'étude de l'adsorption

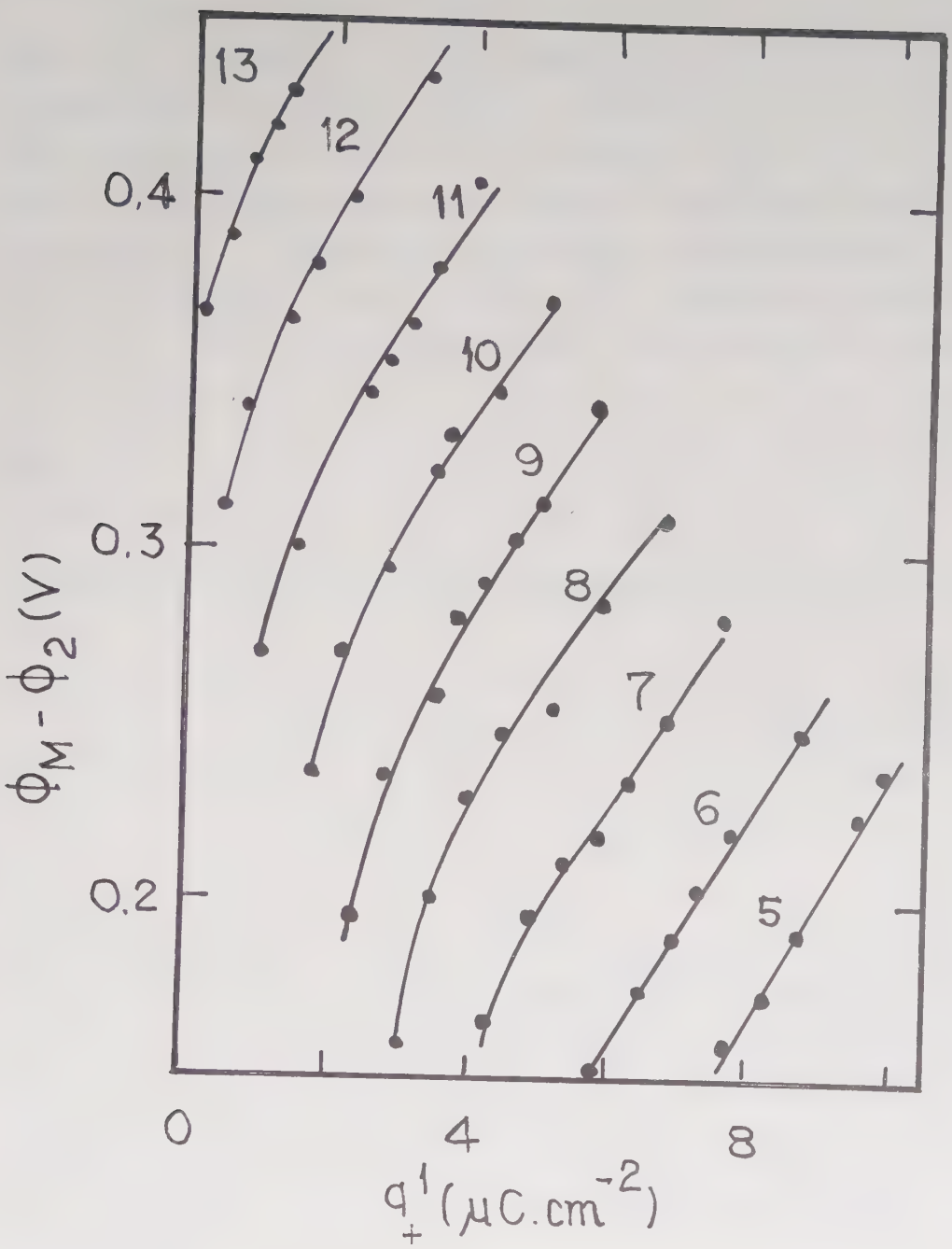


Fig. 8

mixte cations et anions ($TlNo_3$).

A partir de C_a^i et de C_b^i, on peut calculer des valeurs du rapport $(x_2 - x_1)/x_2$, x_1, et x_2 étant les distances respectives de l'électrode et du plan interne au plan externe. $(x_2 - x_1)/x_2 = C_b^i/C_a^i$ est compris entre 0.5 et 0.6. Ce quotient varie à peine lorsque q varie de 5 à 13 μcoulombs mais s'augmente légèrement lorsque φ_2 devient plus positif. Ce quotient, calculé par la même méthode, est de 0.4 pour I^- (Grahame[28]) et 0.2 pour Cl^- (Grahame et Parsons[30]). Les ions de Tl^+ spécifiquement adsorbés s'approchent plus près de l'électrode que I^- et que Cl^-. L'ion Tl^+ est, il est vrai, plus petit (peut être[32] 2Å ou moins). Cependant, toutes les conclusions qui découlent de $(x_2 - x_1)/x_2$ ne sont établies qu'à titre indicatif, la base même en étant aléatoire comme indiqué plus haut.

Variations de l'énergie libre d'adsorption avec la charge de l'électrode.

Si on suppose que l'énergie libre d'adsorption $\overline{\Delta G^\circ}$ ne dépend que de l'interaction électrode-particule, à l'exclusion de toute interaction particule-particule, on peut écrire[29-33] pour l'isotherme de Tl^+

$$f(q_+') = a \exp\left(-\overline{\Delta G^\circ}/RT\right) \quad (9)$$
$$= a\beta$$

où $f(q_+')$ est une fonction dont la forme explicite est discutée ci-après. Le paramètre β caractérisant $\overline{\Delta G^\circ}$ est une fonction d'une certaine variable électrique caractérisant l'interface. Nous choisirons φ_2 en accord avec Parsons[29], car ce choix apparaît tout à fait raisonnable pour l'adsorption spécifique ionique. (Il est possible que le choix du potentiel soit meilleur dans le cas d'espèces neutres[33-35]). La relation entre β et φ_2 peut être déduite des données ci-dessus. L'équation[36]

$$\left(\partial\phi_{M-2}/\partial q_+'\right)_q = (1/f)\left(d\log\beta/dq\right) \quad (10)$$

s'applique quand on néglige la couche diffuse. L'équation suivante, plus rigoureuse, déduite par Parry et Parsons[37-38], tient compte de la couche diffuse:

$$\frac{\partial\phi_{M-2}}{\partial q_+'} = \frac{1}{f}\left(\frac{\partial\log\beta}{\partial q}\right)\left(\frac{\partial q_+'}{\partial q_+}\right)_q - \left(\frac{\partial\phi_2}{\partial q_+'}\right)_q - \frac{1}{F}\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{\partial q_+}{\partial q}\right)_{q_+'}\right]\left(\frac{\partial\mu_-}{\partial q_+'}\right)_q \quad (11)$$

(11)

où $q_+ = F\Gamma_+$. Les résultats sont représentés sur la figure 9, $\log\beta$ en fonction de q. La constante d'intégration qui peut être calculée, connaissant les conditions de l'état standard, ne l'a pas été ici car elle n'offre aucun intérêt. La seule chose importante à constater est la linéarité de la relation entre $\log\beta$ et q, en accord avec les vues de Parsons et ses résultats précédents dans le cas de l'iode. Le léger changement qui se produit aux fortes valeurs de q pourrait n'être que le reflet des erreurs survenant aux basses valeurs de q'_+ puisque la désorption de Tl^+ est presque complète dans ce domaine. L'équation approchée et l'équation rigoureuse mènent à des pentes notablement différentes, quoique la linéarité soit encore conservée dans le premier cas, le résultat étant moins convaincant.

Isotherme.

Il existe différentes méthodes[39] pour attribuer une isotherme mais aucune ne donne une réponse dépourvue d'ambiguité. La difficulté vient du fait qu'il faut ajuster des paramètres et qu'il est ensuite difficile de choisir parmi ces courbes dans le cadre des données expérimentales et de leur incertitude. On doit décider a priori quelle isotherme considérer ou tout au moins opérer à partir de fortes présomptions. Parmi les différentes méthodes d'analyse des données, l'une d'entre elles, basée sur l'équation suivante due à Parsons[30-39] apparaît particulièrement utile:

$$1/C - 1/C_b = -\frac{1}{i}\left[q'_+ \frac{\partial^2 \log\beta}{\partial q^2} + \left(\frac{\partial q'_+}{\partial \log\beta}\right)_\mu \left(\frac{\partial \log\beta}{\partial q}\right)^2\right] \qquad (12)$$

C est la capacité différentielle de la couche triplate pour une charge q, C_b étant la capacité différentielle de la couche compacte en l'absence d'adsorption spécifique et pour une charge égale à $q - q'_+$. C_b est déduit des valeurs que Grahame[52] calcula pour NaF. L'équation (12) ne suppose aucune isotherme particulière mais que β [illegible] l'équation de q [illegible]

Si $\log\beta$ varie linéairement avec q, comme cela semble être le

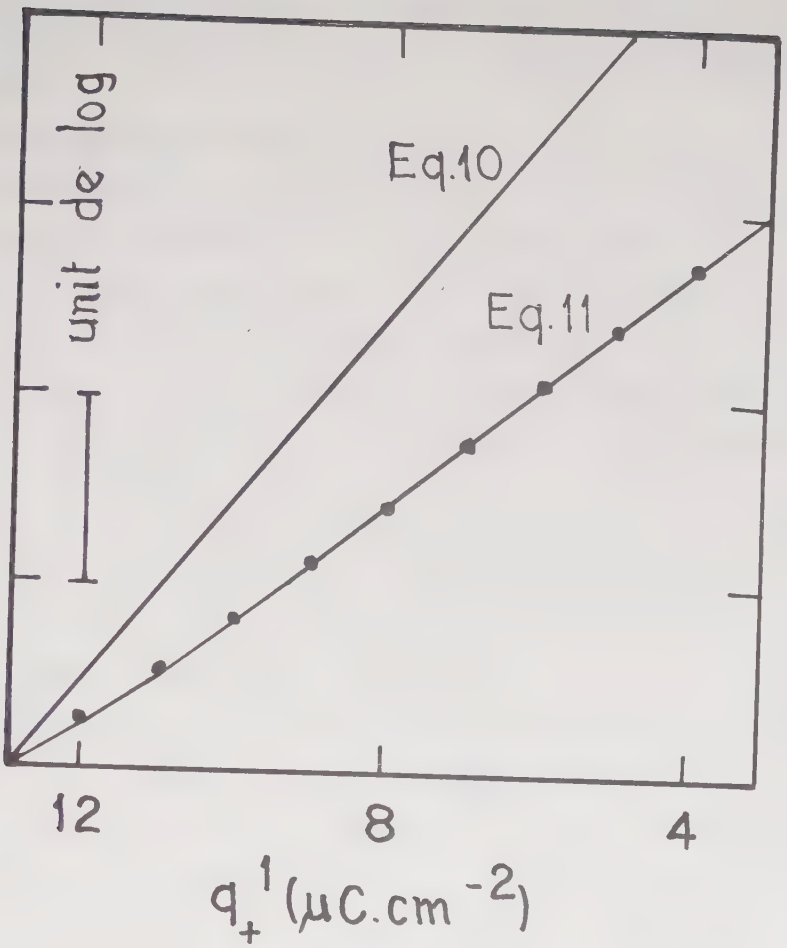


Fig. 9

cas (figure 9), $\partial^2 \log\beta / \partial q^2 = 0$ et $\partial \log\beta / \partial q$ est constant. Un graphique représentant $(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{C})$ en fonction de q'_+ doit être indépendant de la charge q. Cette conclusion peut être tirée de la figure 10 même en dépit de la dispersion. Parry et Parsons[37] ont aussi trouvé une telle dispersion pour un graphique semblable lors de l'adsorption des ions benzène - m - disulfonate sur mercure. Il ne faut pas oublier que le graphique de la figure 10 dépend des valeurs de q'_+ qui sont entachées d'erreurs expérimentales, et des simplifications introduites dans la théorie.

Une représentation meilleure pour l'attribution des isothermes consiste à utiliser les courbes $(1/C - 1/C_b)$ en fonction de $\log(a_\pm)$ à charge constante (Parsons[33]). Il est aussi nécessaire d'utiliser q'_+ pour connaître C_b qui dépend de $q - q'_+$ ($q'_+ = 0$, pour des espèces neutres adsorbées, et la concentration superficielle doit alors être connue). Cependant, les erreurs sur q'_+ ont moins d'importance que dans la figure 10 car C_b varie lentement avec q. Les résultats sont représentés sur la figure 11.

Différentes isothermes peuvent maintenant être testées en introduisant dans l'équation 12 la valeur correspondante de $(\partial q'_+ / \partial \log\beta)_\mu$ et la relation entre β et q (linéaire). Parmi les isothermes possibles, comme il en résulte du travail de Frumkin[40] et de Parsons[33-35], l'isotherme de Frumkin doit être considérée. (L'isotherme linéaire est toujours valable à la limite). Plus récemment, Parsons[41], s'appuyant sur les travaux de Levine, Bell et Calvert[44] lors de l'analyse des effets de localisation des charges nota que l'isotherme de Flory et Huggins[42-43] est valable pour un certain nombre de cas. A l'heure actuelle, il l'utilise avec un facteur correctif du même type que celui employé par Frumkin pour l'isotherme de Langmuir. Les isothermes sont données par :

$$\frac{q'_+}{(q'_+)_s - q'_+} \exp\left(-A\frac{q'_+}{(q'_+)_s}\right) = \beta a_+ \quad \text{(Frumkin)} \qquad (13)$$

$$\frac{q'_+/(q'_+)_s}{r\left\{1 - [q'_+/(q'_+)_s]\right\}^r} \exp\left(-A\frac{q'_+}{(q'_+)_s}\right) = \beta a_+ \qquad (14)$$

(Flory et Huggins avec facteur de Frumkin)

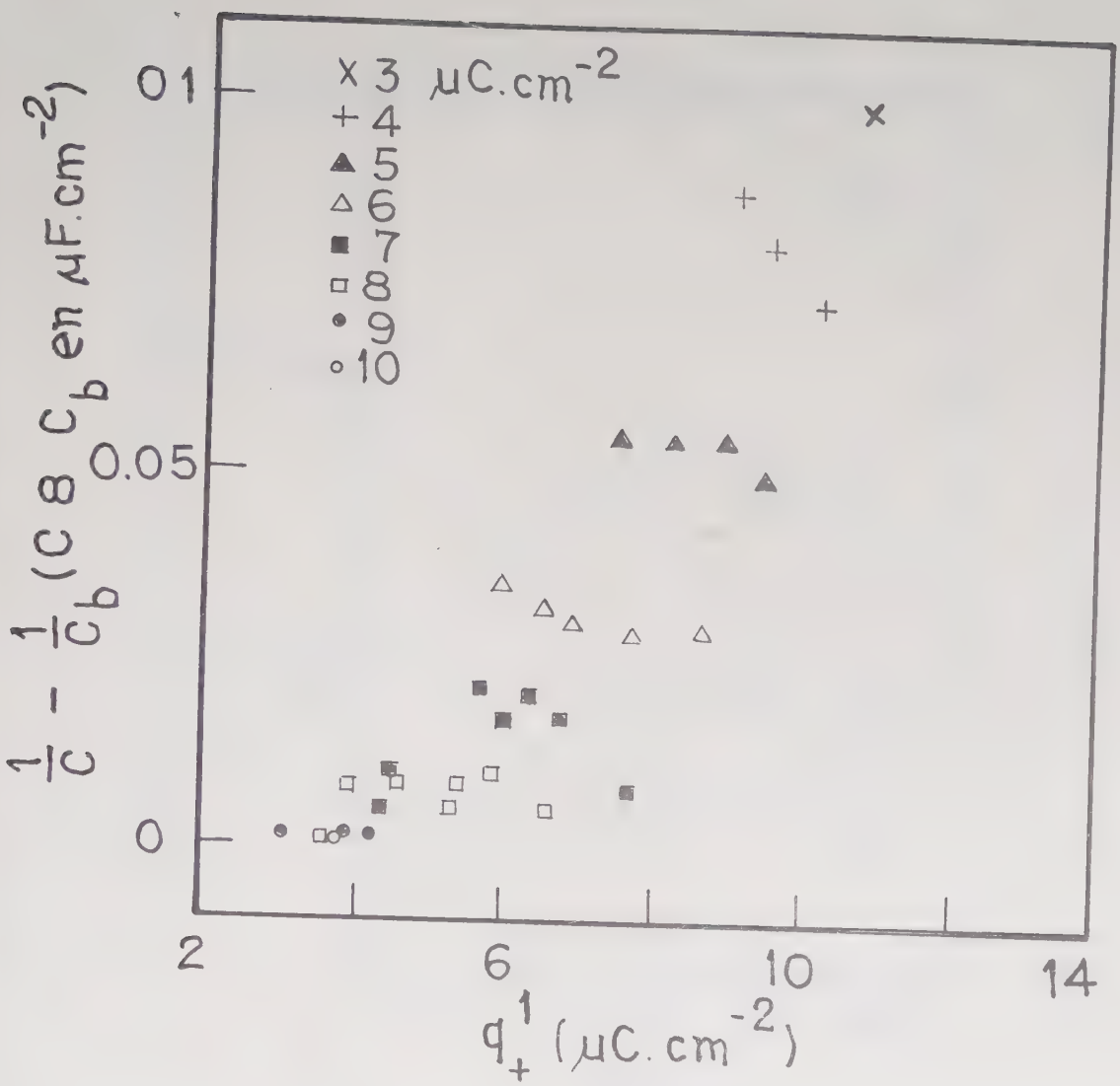


Fig. 10

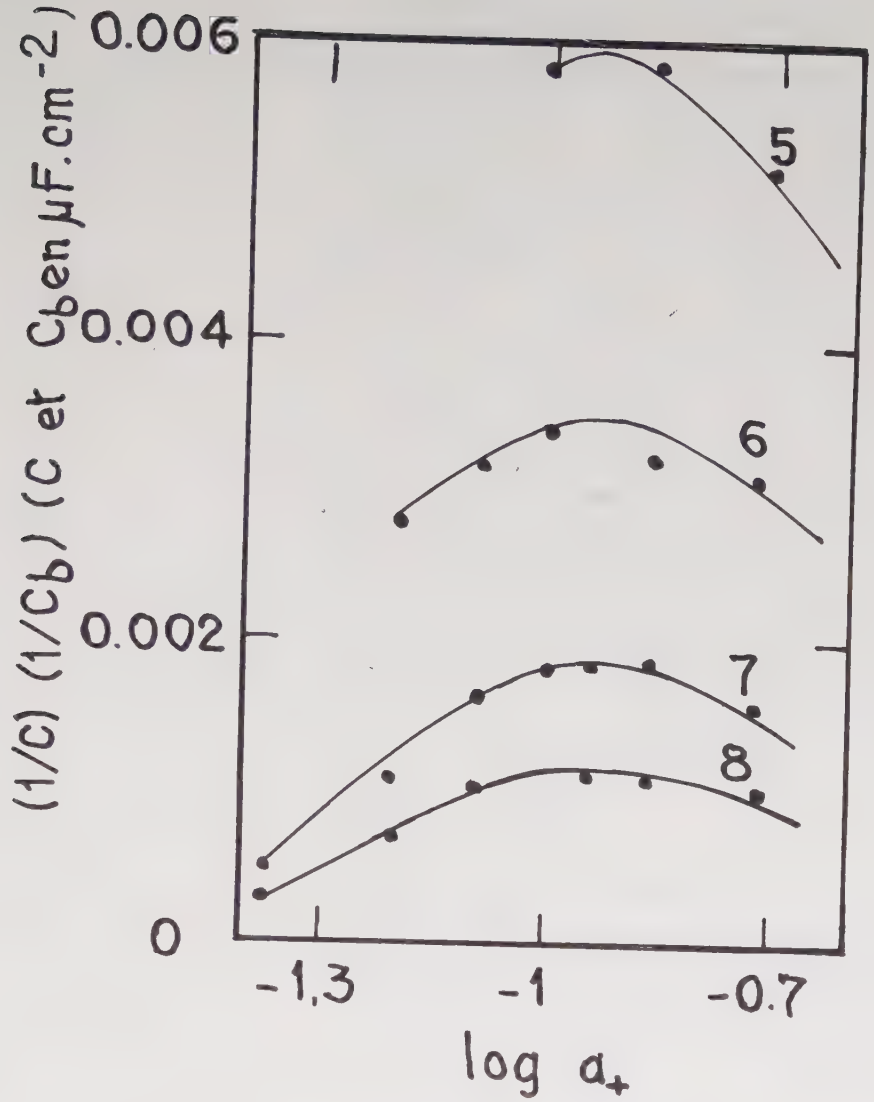


Fig 11

où $(q_+')_s$ est la valeur de saturation de q_+' et r est le quotient du nombre maximum de sites disponibles par le nombre de sites à saturation. Les courbes $(1/C - 1/C_b)$ en fonction de log a sont symétriques pour l'isotherme de Frumkin et asymétrique pour celle de Flory et Huggins[41]. Les courbes de la figure 11 sont presque symétriques, indiquant que l'isotherme de Frumkin peut décrire les résultats d'une façon satisfaisante. Le paramètre A de l'équation 13 (que l'on ne doit pas confondre avec le A de l'équation 4) peut être calculé à partir de l'isotherme à charge constante (figure 12). Ainsi, $A = 22 \pm 2$ lorsque q_+' varie de 7 à 11 u coulombs cm^{-2} pour une valeur de $(q_+)_s$ supposée égale à 64 u coulombs cm^{-2}. Cette valeur de saturation a été calculée en supposant que l'ion adsorbé occupe le site d'une molécule d'eau couvrant [41] 25 $(Å)^2$. Levine et ses collaborateurs [44] supposent une valeur de 80 u coulombs cm^{-2} à saturation pour l'iodure, et la valeur correspondante de A lors de l'adsorption de Tl^+ serait 27 ± 2. (Il n'a jamais été précisé si $(q_+')_s$ correspondait à une valeur de saturation pratiquement atteinte ou théorique possible). La coïncidence des courbes de la figure 12 avec les courbes obtenues à partir de l'équation 13 en prenant pour A les valeurs données ci-dessus, est aussi convenable qu'on peut le souhaiter, mais on ne doit toutefois pas exagérer la portée de cet accord. Le signe et l'ordre de grandeur de A indiquent[45] une forte répulsion entre les ions Tl^+. Ceci est apparent sur la figure 12, où les isothermes montrent une courbure très prononcée pour des recouvrements inférieurs à 0,1 ou 0,15. pour de faibles interactions, à faible recouvrement, les isothermes devraient être linéaires. La valeur de A utilisée ci-dessus est très grande mais comparable à celle que l'on pourrait déduire (10 selon la densité de charge) par une analyse identique des données de Grahame pour l'iodure de potassium [28]. La comparaison des données concernant l'adsorption spécifique de Tl^+ et de I^-, à des densités de charge et à des concentrations comparables, montre que Tl^+ est sujet à une adsorption spécifique plus forte que I^-. La validité des équations 13 et 14 avec des interactions aussi fortes reste douteuse et quoique n'engageant pas à pousser plus avant, sera néanmoins examinée.

Effet de localisation des charges.

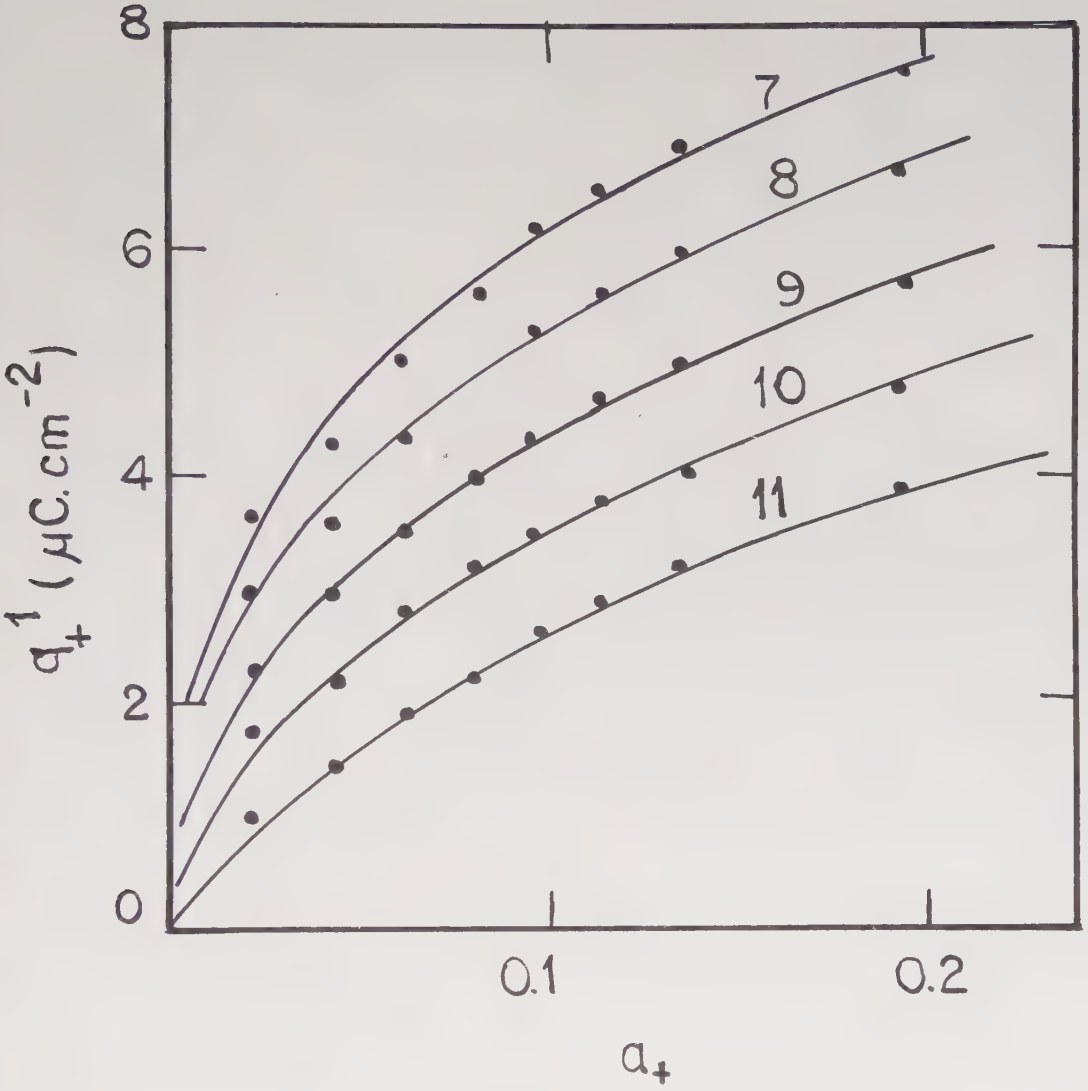


Fig. 12

Aucune analyse détaillée sur l'effet de localisation des charges n'a été tentée autant avec l'aide du travail de Lévine et ses collaborateurs[44], qu'avec celle du travail plus rigoureux de Mac Donald et Barlow[46-48]. Nous pourrons éventuellement revenir à ce problème, mais il semble que le rayon faible des ions Tl^+ spécifiquement adsorbés rende les applications délicates. Nous nous sommes cependant servi de l'équation 4- 27 de Levine[44], mais avons trouvé un quotient $(x_2 - x_1)/x_2$ variant de 0.2 à 0.4 avec q_+'. Grahame[28] et Grahame et Parsons[30] trouvèrent aussi des quotients variables pour I^- (0.4 à 0.8) et Cl^- (0.2 à 0.5), quand ils tentèrent des calculs basés sur les isothermes. Ces auteurs n'employèrent pas l'isotherme de Flory et Huggins, comme le fit Levine. Le désaccord entre les valeurs de $(x_2 - x_1)/x_2$ obtenues par cette approche et à partir des capacités C_a' et C_b' peut être interprété de la même manière que l'ont fait Parry et Parsons[37]. Selon ces auteurs, les calculs basés sur C_a' et C_b' seraient plus corrects. Nous pensons qu'une analyse avec un modèle détaillé ne peut, au mieux, être qu'un essai.

a couche double avec adsorption spécifique simultanée d'anion et e cation - cas du nitrate de thallium.

ntroduction.

Il a été démontré précédemment que la structure de la couche ouble lors de l'adsorption spécifique d'un cation (TIF)[49] pouvait 'interpréter de la même manière que celle pour l'adsorption spé- ifique d'un anion. Ce dernier cas est bien connu et a été étudié 'une façon assez complète dans des travaux ultérieurs[1]. L'étape uivante semble donc être celle de l'adsorption simultanée d'anions : de cations[50] - cas de $TINO_3$ - qui, à notre connaissance, n'avait as été examiné jusqu'à présent. Ce sel a été choisi parce qu'il est uffisamment soluble (environ 0. 4 M concentration maximun à 25° c) forme peu de complexe (pK, = 0,33 pour NO_3 Tl[9] à 25° c) - il est rès aisé d'ailleurs d'en tenir compte. Le nitrate est très fortement sorbé spécifiquement, mais pas énormément plus que l'ion thallium), ce qui rend le cas favorable. Frunkin[51], dans le but de mettre évidence l'adsorption d'un cation sur mercure, fit étudier les urbes électrocapillaires de $TINO_3$ en présence de NO_3K et de NO_3H. pendant, l'adsorption simultanée de Tl^+ et de NO_3^- ne fut pas aminée en détail lors de ce travail.

nnées expérimentales.

Le nitrate de thallium (Barker) fut recristallisé deux fois les impuretés insolubles (en particulier les oxides) éliminées r filtrage sur un disque de verre fritté, préalablement chauffé et intenu chaud pour éviter toute recristallisation dans le filtre. charbon activé fut ajouté aux solutions qui furent agitées pendant uze heures. Les solutions après filtrage furent titrées à l'iodate ur le thallium[I] . Les mêmes solutions ont été utilisées pour les sures électrocapillaires et pour les mesures de capacité.

La cellule de mesure utilisée avait la composition suivante :

| NO_3 Tl (c) | NO_3 Tl (c) | NO_3Tl (0.1 M) | NO_3NH_4 (4.2 M) | E.S.C.

La température étant maintenue égale à 25° ± 0.1° C.

Deux compartiments renfermant du nitrate de thallium à la con- ntration C furent utilisés pour minimiser l'effet du transfert du

compartiment avec KNO_3 (0,1 M). Les potentiels de jonction non-thermodynamiques n'ont aucune importance car ils sont maintenus constants. (Voir le procédé décrit par Graham et Soderberg[10]). Le potentiel pour la jonction KNO_3 (0,1 M) et NO_3Tl (0,1 M) fut calculé à partir du nombre de transport de Tl^+ ($t^+ = 0,51$) dans NO_3Tl. Cette donnée était estimée à partir des mobilités ioniques de Tl^+ et de NO_3^- à dilution infinie[11]. Les coefficients d'activité qui suivent ont été calculés, par interpolation sur la base des valeurs tabulées par Robinson et Stokes[52]. 0,838 (0,025M), 0,0779 (0,05 M), 0,736 (0,075 M), 0,702 (0,1 M), 0,649 (0,15 M), 0,606 (0,2 M). Les concentrations de Tl^+ et de NO_3^-, nécessaires pour l'application de la théorie de Gouy Chapman, furent calculées pour pK = 0,33. Cette correction n'est sensible qu'aux concentrations les plus élevées.

Le même appareillage que celui utilisé pour la détermination des courbes électrocapillaires et des capacités différentielles dans la partie précédente (avec TlF), servit ici. Seuls les capillaires servant pour les mesures de capacité furent protégés contre les rentrées de mercure à l'aide de Desirex.

Résultats et Analyse Thermodynamique

Les courbes électrocapillaires de la figure 1 ont été utilisées pour calculer les tensions superficielles par intégration des courbes capacité - potentiel de la fig. 2 par le procédé précédemment appliqué au cas du fluorure de thallium permettant d'obtenir des courbes électrocapillaires régulières et d'allure correcte. Les données expérimentales sont disponibles. La valeur q_M de la charge de l'électrode est portée en graphique sur la figure 3 en fonction du potentiel. Aucune tentative arbitraire ne fut faite pour corriger les deux courbes correspondant à la concentration 0,05 et 0,075 (figure 3) qui se coupent de façon anormale, les conséquences en étant relativement mineures. Nous raisonnerons de q_M plutôt que de E puisque toutes les analyses données par la suite s'y rapportent, mais la conversion se fait immédiatement à l'aide de la figure 3.

L'excès superficiel relatif Γ_+ de Tl^+ fut calculé par différentiation graphique des courbes de tensions superficielles tracées, cette fois, en fonction du potentiel chimique de NO_3Tl à poten-

Courbes electrocapillaires pour $TlNO_3$

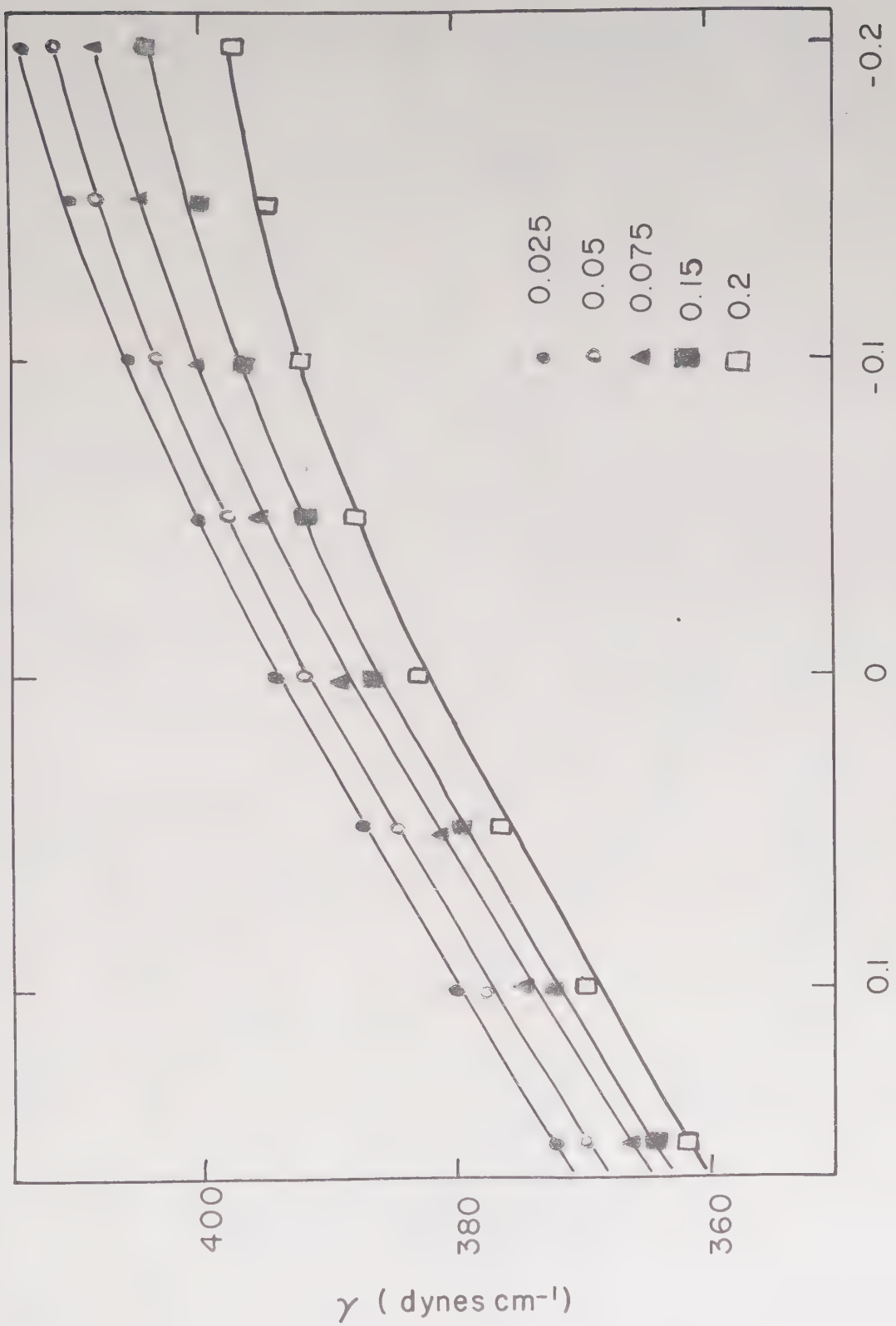


FIG. I

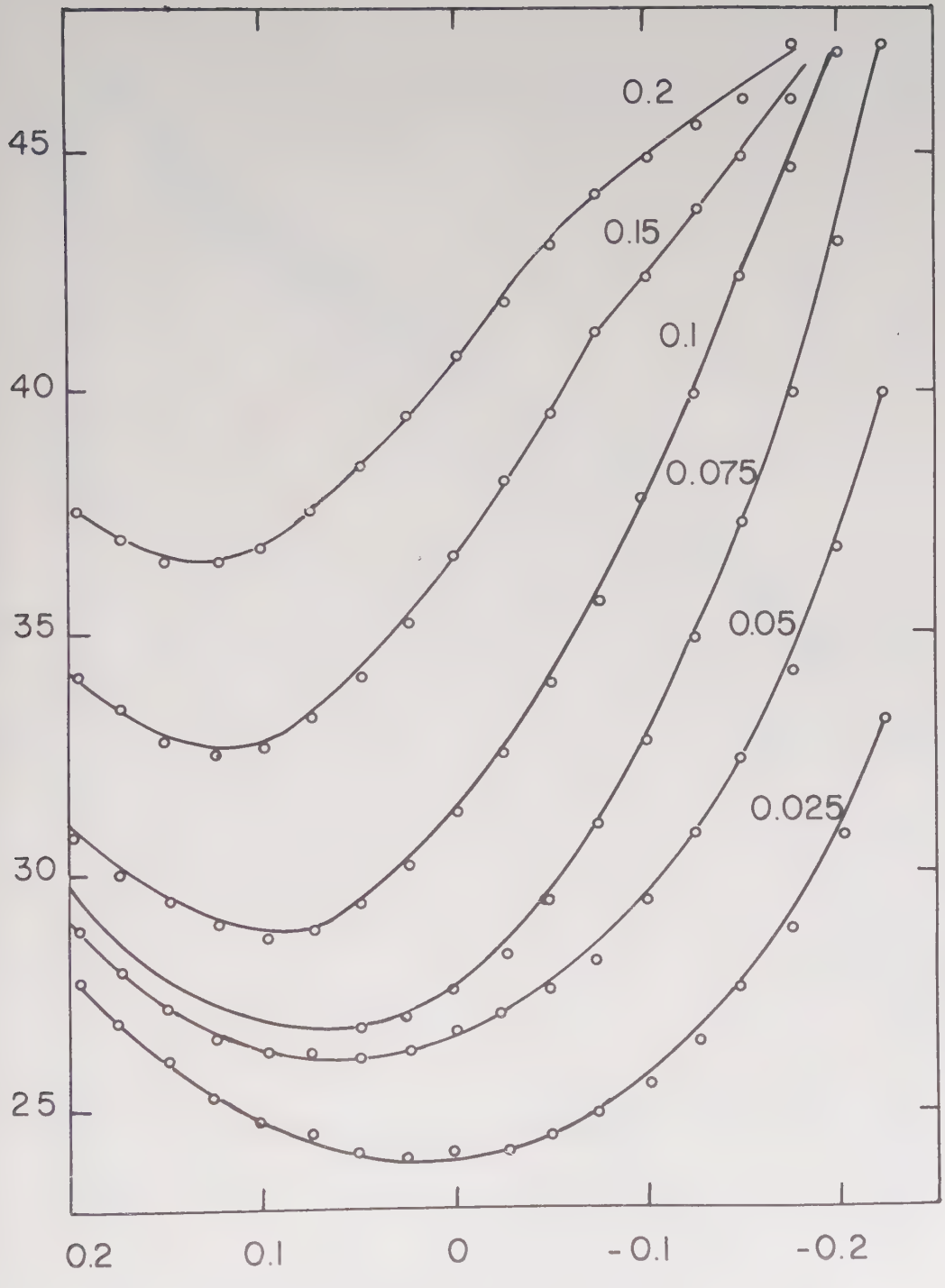
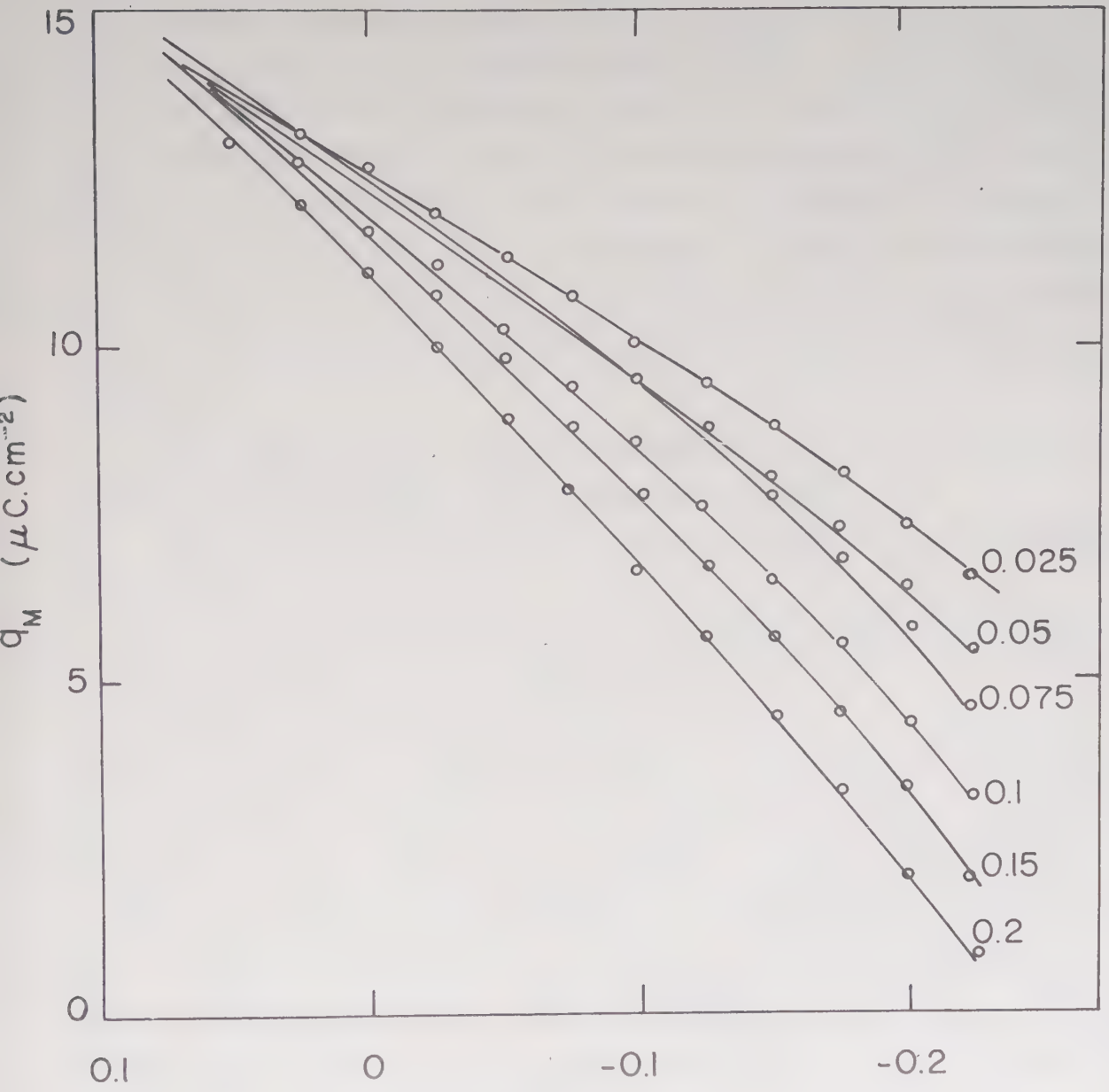

0.2
0.15
0.1
0.075
0.05
0.025
45
40
35
30
25
0.2
0.1
0
-0.1
-0.2
E (volts par rapport à E.S.C.)
Capacité différentielle

FIG. 2



Charge de l'électrode

FIG. 3

tiel constant vis-à-vis d'une électrode de référence hypothétique[10] qui serait réversible par rapport à l'ion NO_3^-. Les erreurs étaient minimisées au moyen de deux différentiations successives. Les valeurs de $\Gamma_{NO_3^-}$ s'obtenaient alors par différence de la charge de l'électrode. Ceci suppose que Tl^+ et NO_3^- sont les seules espèces ioniques existant dans la solution, H_+ et OH_- pouvant être négligées devant les concentrations de NO_3Tl même avec légère hydrolyse. Le dépôt de thallium métallique reste négligeable puisque la concentration de thallium dans le mercure au voisinage de sa surface, calculée à partir de l'équation de Nernst, est au plus égale à $1,5 \times 10^{-5}$ mole l^{-1}, dans le cas le plus défavorable et est beaucoup plus faible, dans les autres cas. Le comportement de l'électrode peut donc être identifié à celui d'une électrode idéalement polarisée avec une bonne précision.

Les résultats de l'analyse thermodynamique sont montrés sur les figures 4 et 5 et amènent les commentaires suivants :

a) Γ_{Tl^+} croît d'une façon très marquée lorsque q_M devient moins positif.

b) les valeurs de Γ_{Tl^+}, pour une valeur de q_M donnée, sont plus fortes que dans le cas du fluorure de thallium, c'est-à-dire, qu'en l'absence d'adsorption spécifique d'anion.

c) Aux valeurs les plus positives de q_M, $\Gamma_{NO_3^-}$ décroît avec comme on pouvait s'y attendre et ceci pour toutes les concentrations ; mais pour les concentrations élevées, cette décroissance est moins rapide, la courbe peut même passer par un minimum et aux faibles valeurs de q_M, $\Gamma_{NO_3^-}$ croît alors lorsque q_M continue à décroître. Cet effet est dû à l'adsorption spécifique de Tl^+ lorsque Tl^+ décroît. Les valeurs de $\Gamma_{NO_3^-}$ dans la région caractérisée par une adsorption spécifique notable de Tl^+ sont plus fortes qu'en l'absence d'adsorption spécifique de cation. (NO_3K, voir référence 55). L'excès superficiel de chaque ion est donc augmenté par l'adsorption spécifique de l'ion de signe opposé.

Analyse non-thermodynamique.

Méthode de calcul. L'analyse de Graham[10-53] n'est pas applicable puisqu'elle présuppose qu'une seule espèce ionique est adsorbée spécifiquement. Une méthode basée sur des relations électrostatiques simples et sur la théorie de Gouy-Chapman a été appliquée ici, afin de pouvoir obtenir les valeurs des quantités d'ions spécifiquement adsorbés de la

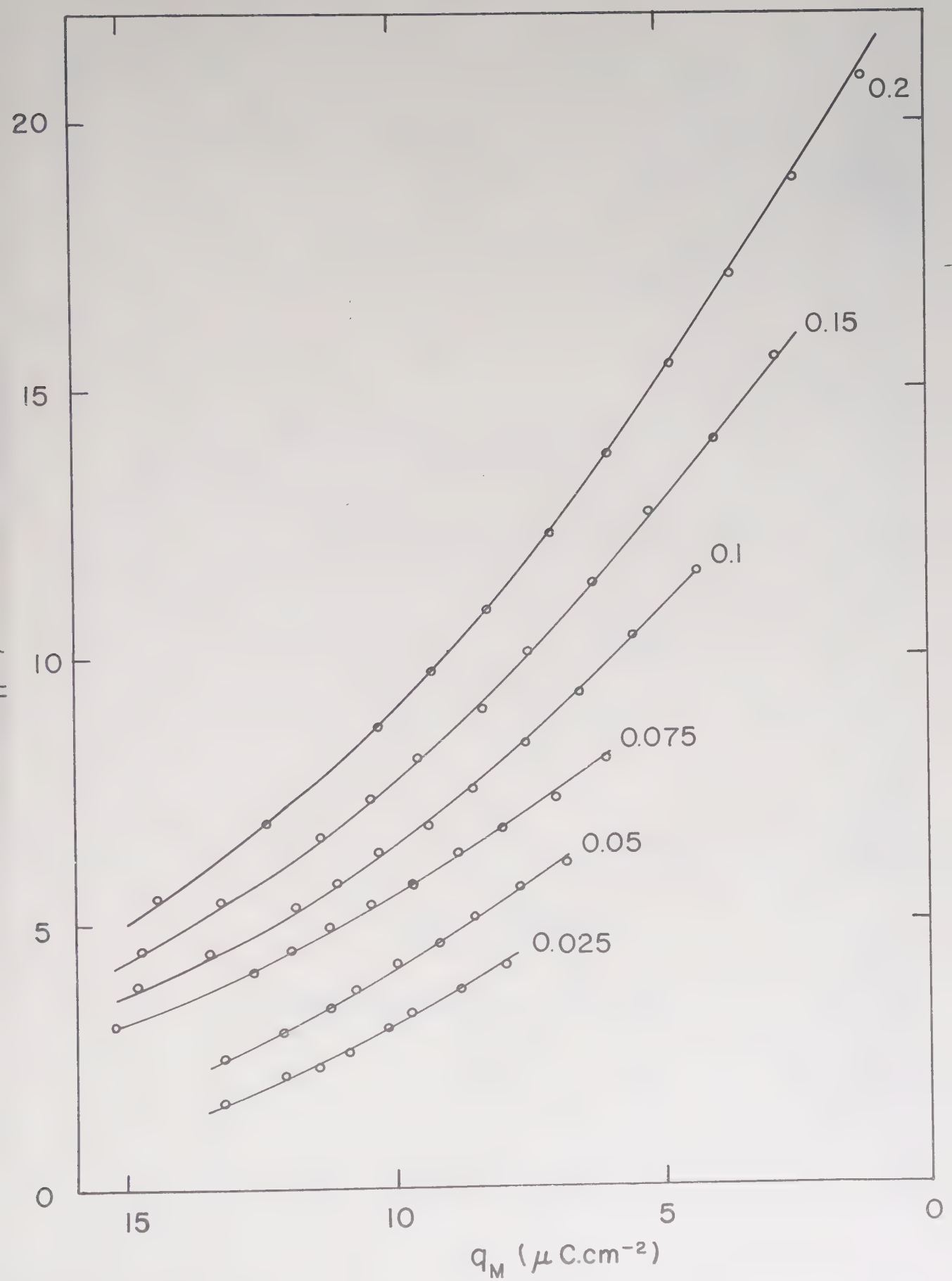


FIG 4 Excès superficiel de Tl^+

manière la plus simple. Le modèle correspondant et décrit par la figure 6, où l on remarquera que le plan interne correspondant à Tl^+ est différent de celui correspondant à NO_3^-, ceci par analogie aux approches traitant de la localisation des charges dans le cas des anions. On a :

$$\phi_M - \phi_1^+ = (4\pi/\epsilon) q_M x_1^+ \qquad (1)$$

$$\phi_1^+ - \phi_1^- = (4\pi/\epsilon)(q_M + q_1^+)(x_1^- - x_1^+) \qquad (2)$$

$$\phi_1^- - \phi_2 = -(4\pi/\epsilon) q_{2-s} (x_2 - x_1) \qquad (3)$$

où ϕ représente le potentiel, mais tel que le potentiel au sein de la solution soit nul (potentiel rationnel), ϵ la constante diélectrique moyenne de la couche compacte, x la distance à l'électrode et q la charge par unité de surface. (q_{2-s} est la charge de la couche diffuse). Il faut noter également que ϕ_1^+ et ϕ_1^- sont des potentiels moyens (généralement appelés macropotentiels), c'est-à-dire potentiels calculés sans considération de localisation des charges. Une seule valeur de ϵ, qui n'est pas la valeur au sein de la solution, est introduite dans ces équations, comme il en sera discuté ci-après. Des équations de ce genre ont été utilisées par un certain nombre d'auteurs et particulièrement par Devanathan[54] et Lévine, Bell et Calvert[44] pour l'adsorption d'un seul ion.

De la théorie de Gouy-Chapman, on déduit[1] :

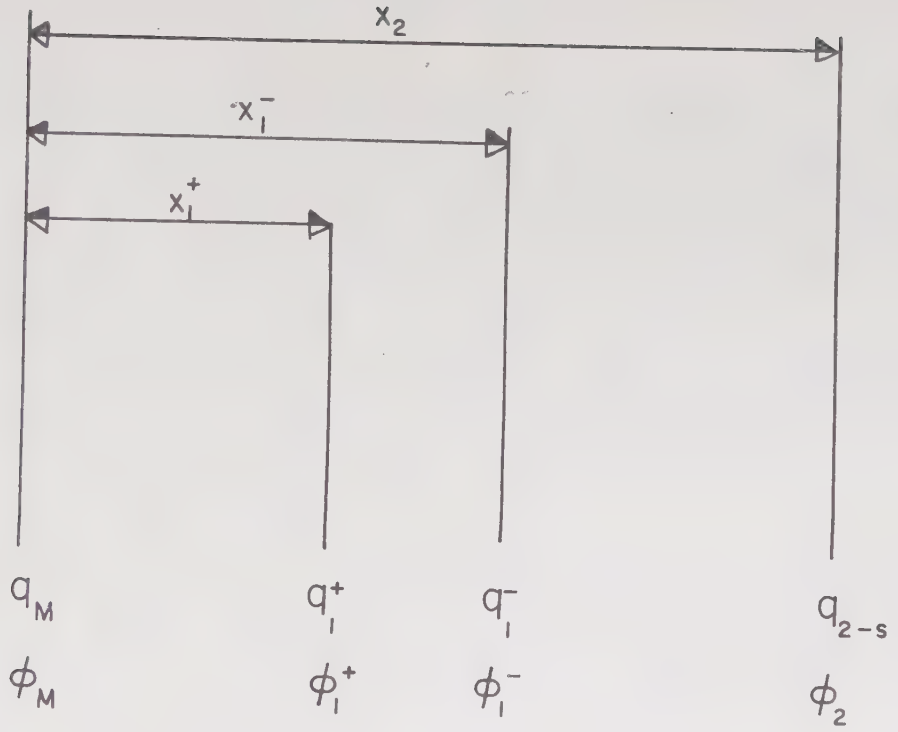
$$q_{2-s} = -2A \sinh(F\phi_2/RT) \qquad (4)$$

$$F\Gamma_{Tl^+} = q_1^+ + A\left[\exp(-F\phi_2/2RT) - 1\right] \qquad (5)$$

$$-F\Gamma_{NO_3^-} = q_1^- - A\left[\exp(-F\phi_2/2RT) - 1\right] \qquad (6)$$

$$A = (RT\epsilon^s C^s/2\pi)^{1/2} \qquad (7)$$

ϕ_2 est le potentiel moyen du plan d'approche minimum (limite de la couche diffuse), ϵ^s est la concentration de la solution de NO_3T, ϵ est la constante diélectrique de la couche diffuse, R T et F ayant leur signification habituelle. Nous nous servons ici du même ϵ^s que pour l'eau ne tenant pas compte de la saturation locale ou de la présence d'un électrolyte. L'erreur résultante est tout à fait négligeable, comme l'ont montré Grahame[26] et d'une façon plus concluante Mac Donald



Modèle de couche compacte

FIG. 6

Finalement on peut écrire :

$$q_M + q_1^+ + q_1^- + q_{2-s} = 0 \qquad (8)$$

L'une des équations précédentes n'est pas indépendante et le système se réduit à 6 équations à 6 inconnues, ϕ_1^+, ϕ_1^-, ϕ_2, q_1^+, q_1^- et q_{2-s}. Ces quantités peuvent être calculées à condition de connaître x_1^+, x_1^- et ϵ. On procède alors comme suit : Les valeurs de q_{2-s}, q_1^+ et q_1^- venant des équations 4 à 6 sont introduites dans l'équation 8 et l'équation résultante ne renferme plus que l'inconnue ϕ_2 : elle est résolue par itération. Puisque ϕ_2 est maintenant connu q_{2-s} est donné par l'équation 4 et q_1^+ et q_1^- par les équations 5 et 6. Enfin, ϕ_1^+ et ϕ_1^- sont déduits des deux des trois équations 1 à 3.

Choix de x_1^+, x_1^- et ϵ .

Cette sélection est le point délicat du problème puisque ces trois quantités doivent être connues pour résoudre le système d'équations ci-dessus. On pourrait aussi les laisser inconnues et déduire des conditions restrictives, à partir d'un modèle détaillé tenant compte, par exemple, de la localisation des charges.

Un tel procédé serait plus " raffiné " que celui adopté ici, mais nécessiterait une description beaucoup plus précise de l'adsorption à l'aide d'un modèle suffisamment réaliste. La méthode suivante, plus empirique, a été préférée.

Les valeurs de x_1^- et x_1 peuvent être tirées de travaux précédents ou l'on ne tient compte que de l'adsorption d'une seule espèce Tl^+ avec TlF ou NO_3^- avec NO_3K. La valeur $x_1^+ = 2\text{Å}$ fut choisie comme satisfaisante dans le cas de la première partie (TlF) et en accord avec le rayon ionique de Tl^+. Des valeurs de x_1^+ plus faibles mèneraient à des quantités de Tl^+ spécifiquement adsorbées plus faibles que celles obtenues pour Tl^+ dans le cas de TlF pour le même q_M ce qui est manifestement absurde. De plus, une valeur de x_1^+ beaucoup plus petite que 2Å n'est pas possible car le rayon ionique de Tl^+ est de l'ordre de 2 Å. La distance $x_1^- = 3,15$ Å fut tirée de l'analyse de résultats récents obtenus par Payne[55] pour l'adsorption des ions nitrate et sur la base du traitement de Lévine et co.[44] pour les bases concentrations ($\leq 0,05$ M). Une interprétation convenable fut pour

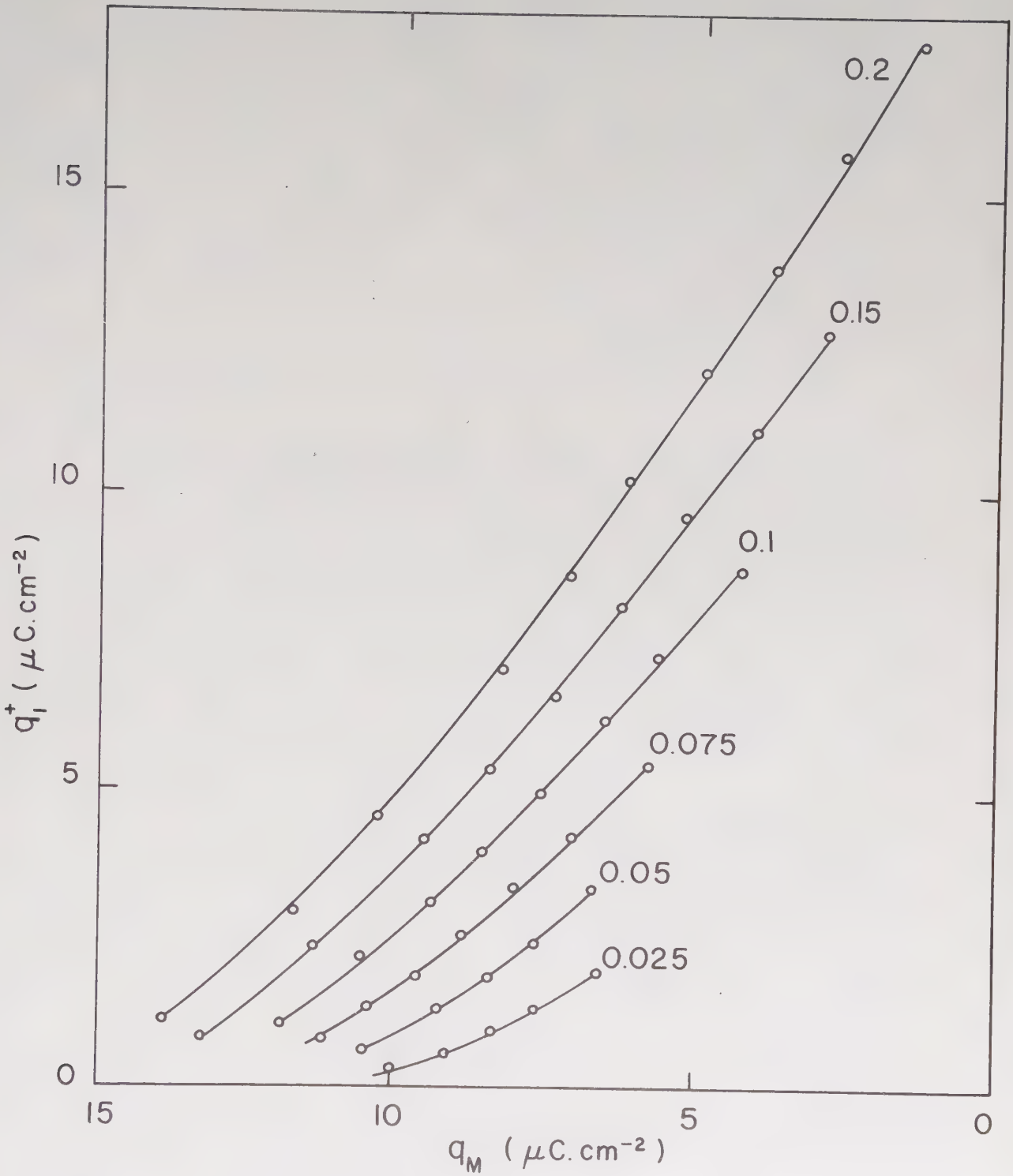
cette valeur de x_1^-. Elle peut être interprétée à l'aide de différents modèles pour l'adsorption spécifique de NO_3^- suivant l'orientation de l'ion hydraté ou partiellement hydraté- l'ion NO_3^- supposé plan peut être adsorbé en position parallèle à l'électrode. Il faut ajouter que des valeurs de x_1^+ et x_1^- légèrement différentes des précédentes auraient pu être utilisées de manière satisfaisante. En fait, il semble que q_1^+ et q_1^- varient peu. Si x_1^+ varie de 1.8 Å à 2.2 Å et x_1^- de 3 Å à 3.5 Å. Les potentiels sont beaucoup plus sensibles.

Les calculs furent exécutés pour ϵ, dans les équations 1 à 3, égal à 6.8 et 9.6 (9.6 plutôt que 10 en vue, simplement, d'éviter des complications d'arithmétique). Il en résulta que les valeurs calculées pour q_1^+ et q_1^- ne sont pas très sensibles aux variations de ϵ mais que les potentiels ϕ en dépendent très étroitement. Les résultats les plus cohérents correspondent à ϵ compris entre 6 et 7. La constante fut prise égale à 6 par Mac Donald et Barlow[56] dans un traitement plus détaillé de la couche double concernant l'adsorption d'une seule espèce ionique. En fait, cette valeur est regardée comme une constante diélectrique moyenne dans la région $0 < x < x_2$. Vu que l'on a affaire à une monocouche, on ne peut plus strictement parlant définir la constante diélectrique comme on l'entend habituellement, ϵ est donc la grandeur équivalente à la constante diélectrique dans les conditions ordinaires. D'autre part, dans la couche compacte, ϵ (son équivalent) varie de l'électrode au plan externe d'Helmholtz, d'une valeur faible jusqu'à une valeur voisine de celle de l'eau (80) lorsqu'on pénètre dans la couche diffuse. L'allure générale de ces variations dépend du potentiel appliqué et de la concentration de l'électrolyte présent. C'est pourquoi la valeur moyenne considérée pour toute la couche compacte est sujette à caution.

Une vérification indirecte de la sélection convenable de x_1^+, x_1^- et ϵ est fournie par la détermination des isothermes d'adsorption spécifique de Tl^+ et de NO_3^-.

Quantités de Tl^+ et de NO_3^- spécifiquement adsorbés.

La quantité de Tl^+ spécifiquement adsorbé, calculée pour $\epsilon = 6$, est représentée par le graphique donnant q_1^+ en fonction de q_M à concentration constante de nitrate de thallium (C^S) (voir figure 7) et



Quantité de Tl^+ spécifiquement adsorbée ($\epsilon = 6$)

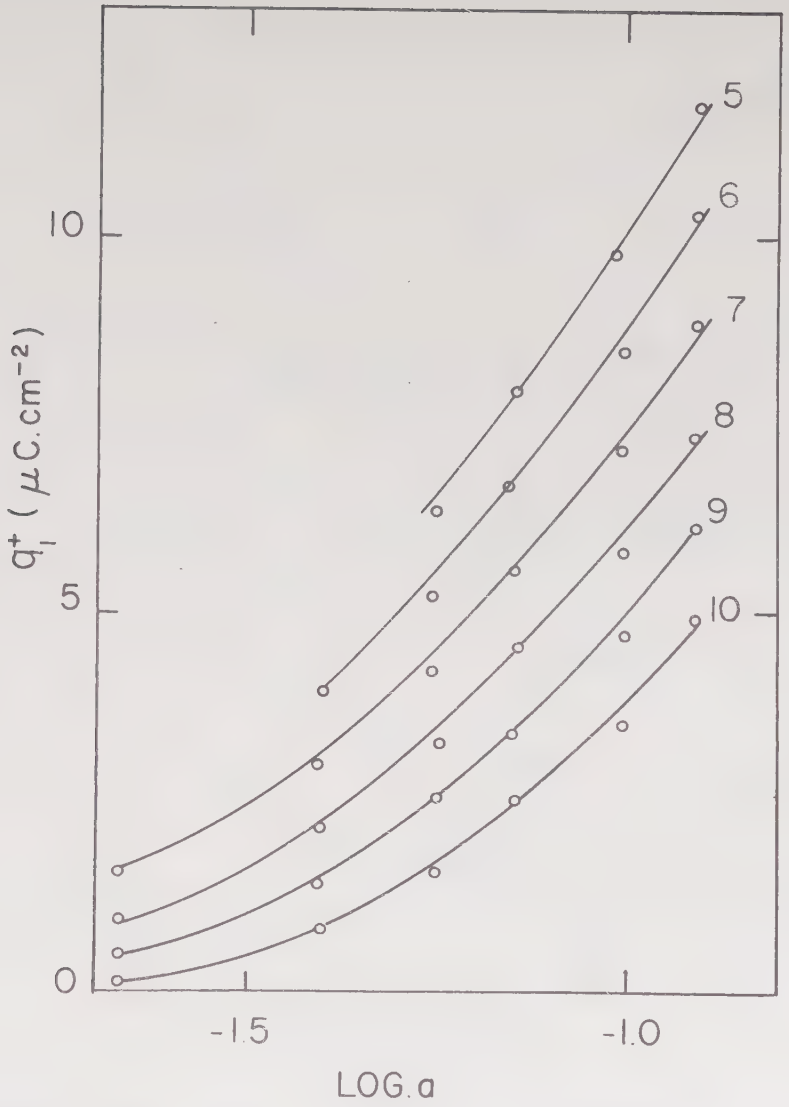
FIG. 7

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
Boston Public Library

dans celui donnant q_1^+ en fonction de log(a) à q_M constant (voir figure 8). Les quantités deviennent de plus en plus grandes lorsque ϵ augmente. $q_1^+ = 6.8$ et 7.9 μcoulomb.cm^{-2} respectivement, pour $q_M = 10$ μcoulombs.cm^{-2} avec $\epsilon = 8$ et 9.6 au lieu de $q_1^+ = 5$ μcoulombs.cm^{-2} pour $\epsilon = 6$. La charge q_1^+ varie linéairement avec q_M de même que pour l'adsorption de Tl^+ dans le cas du fluorure de Tl. Les valeurs de q_1^+ pour NO_3Tl, sont plus grandes que pour FTl à partir des concentrations supérieures à 0.025 M et des concentrations plus élevées. Les q_1^+ sont presque les mêmes dans les cas de FTl et NO_3Tl pour 0.025 M et 0.05 M. L'accroissement de l'adsorption spécifique de Tl^+ due à celle de NO_3^- est tout à fait sensible. Ainsi, pour les solutions 0.2 M, on a : $q_1^+ = 11.8$ (NO_3Tl) et 9.0 μcoulombs.cm^{-2} (FTl) pour $q_M = 5$ μcoulombs.cm^{-2}.

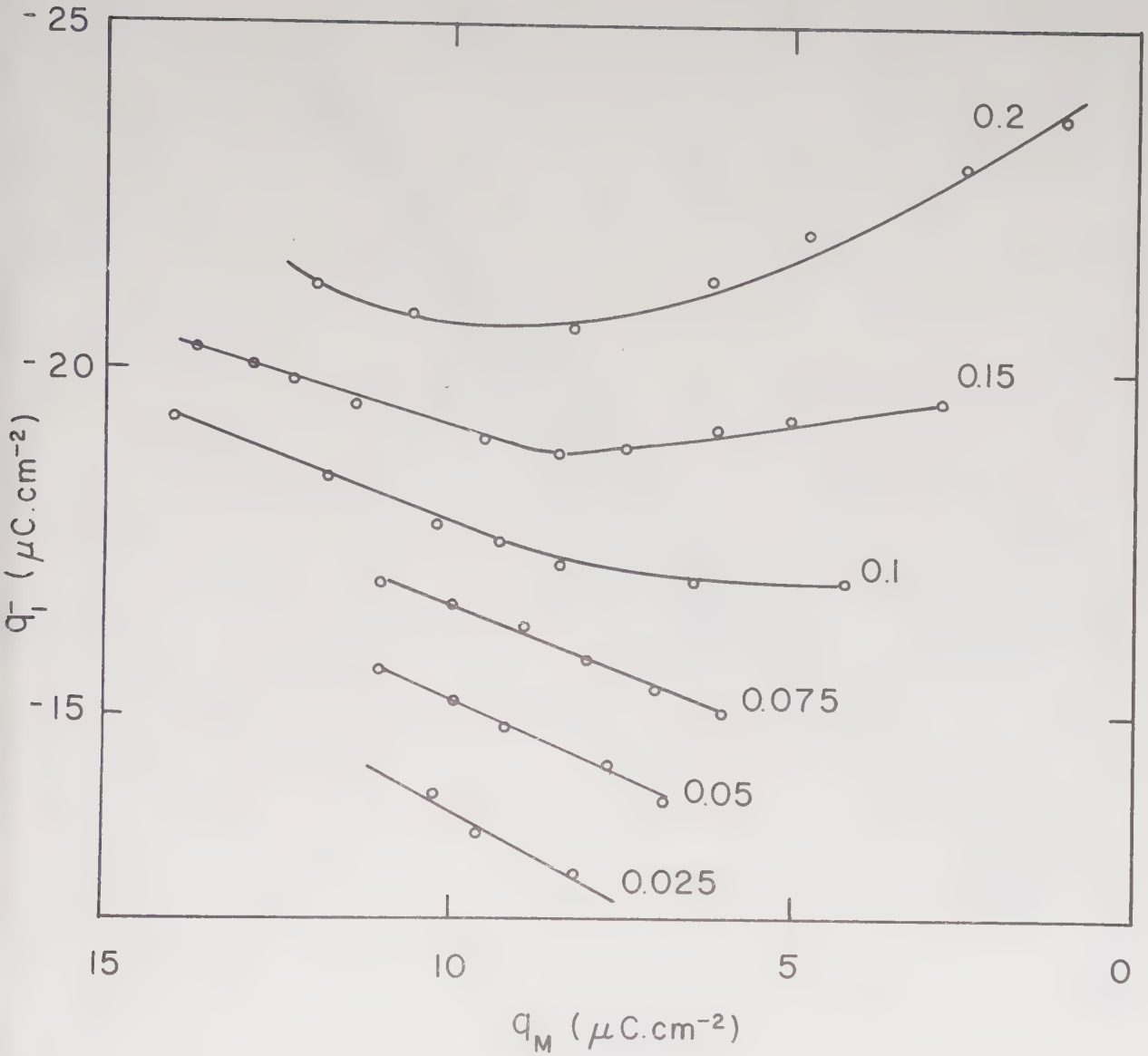
La quantité de NO_3^- spécifiquement adsorbé représentée en fonction de la charge q_M (figure 9), montre un minimum dans le domaine des plus fortes concentrations. Un comportement similaire, mais pour des valeurs de q_1^- légèrement plus basses, fut obtenu avec $\epsilon = 8$ et 9.6 sauf que la courbe q_1^- en fonction de q_M pour 0.2 M et $\epsilon = 96$, ne montrait qu'un léger accroissement de q_1^- avec q_M pour les valeurs de q_M les plus élevées. Cette variation anormale était sans aucun doute due au mauvais choix de ϵ. L'explication de ce minimum est la même que pour le minimum de la figure 5, c'est-à-dire l'augmentation mutuelle des adsorptions spécifiques de Tl^+ et NO_3^-.

Puisque $|q_1^-| > |q_1^+|$ à q_M constant dans les conditions de l'expérience, on peut diviser q_1^- en deux parties, l'une à associer à Tl^+ sous forme de paires d'ions et le reste des ions NO_3^- égal à $|q_1^-| - |q_1^+|$. Naturellement on pourrait considérer des associations Tl^+ NO_3^- dans des rapports différents de 1 : 1. Cependant dans ce dernier cas, les variations de $|q_1^-|$ $|q_1^+|$ en fonction de q_M ne dépendent que légèrement de la concentration. Les résultats ont été portés en graphique pour $\epsilon = 8$ dans la figure 10 et la même conclusion est aussi valable pour $\epsilon = 8$ et 9.6. De la figure 10, il ressort que l'isotherme caractérisant l'adsorption spécifique de NO_3^- est plutôt plate en accord avec les résultats de Payne. A ce propos, notons que les résultats en question diffèrent suivant qu'il s'agit du nitrate de



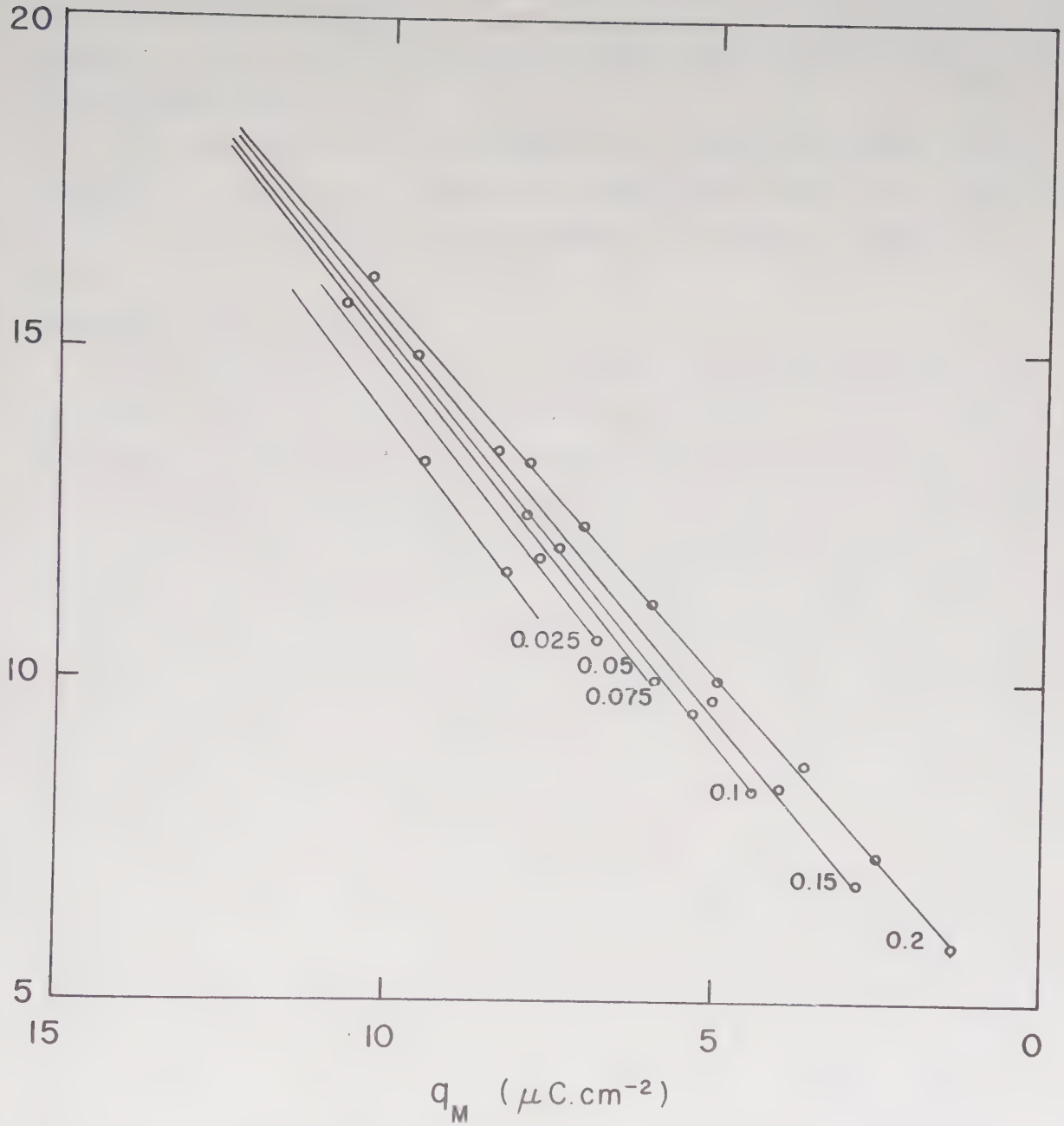
Quantité de Tl^+ spécifiquement adsorbée ($\epsilon = 6$)

FIG. 8



Quantité de NO_3^- spécifiquement adsorbée ($\epsilon = 6$)

FIG. 9



Quantité de NO_3^- (non apparié) specifiquement adsorbée ($\epsilon = 6$)

FIG.10

potassium ou d'un mélange nitrate d'ammonium-fluorure d'ammonium - nos résultats sont en accord avec ceux concernant NO_3K. De toute façon, cette faible dépendance des quantités des NO_3^- adsorbés spécifiquement en fonction de la concentration à charge constante (q_M) n'a pas été expliquée.

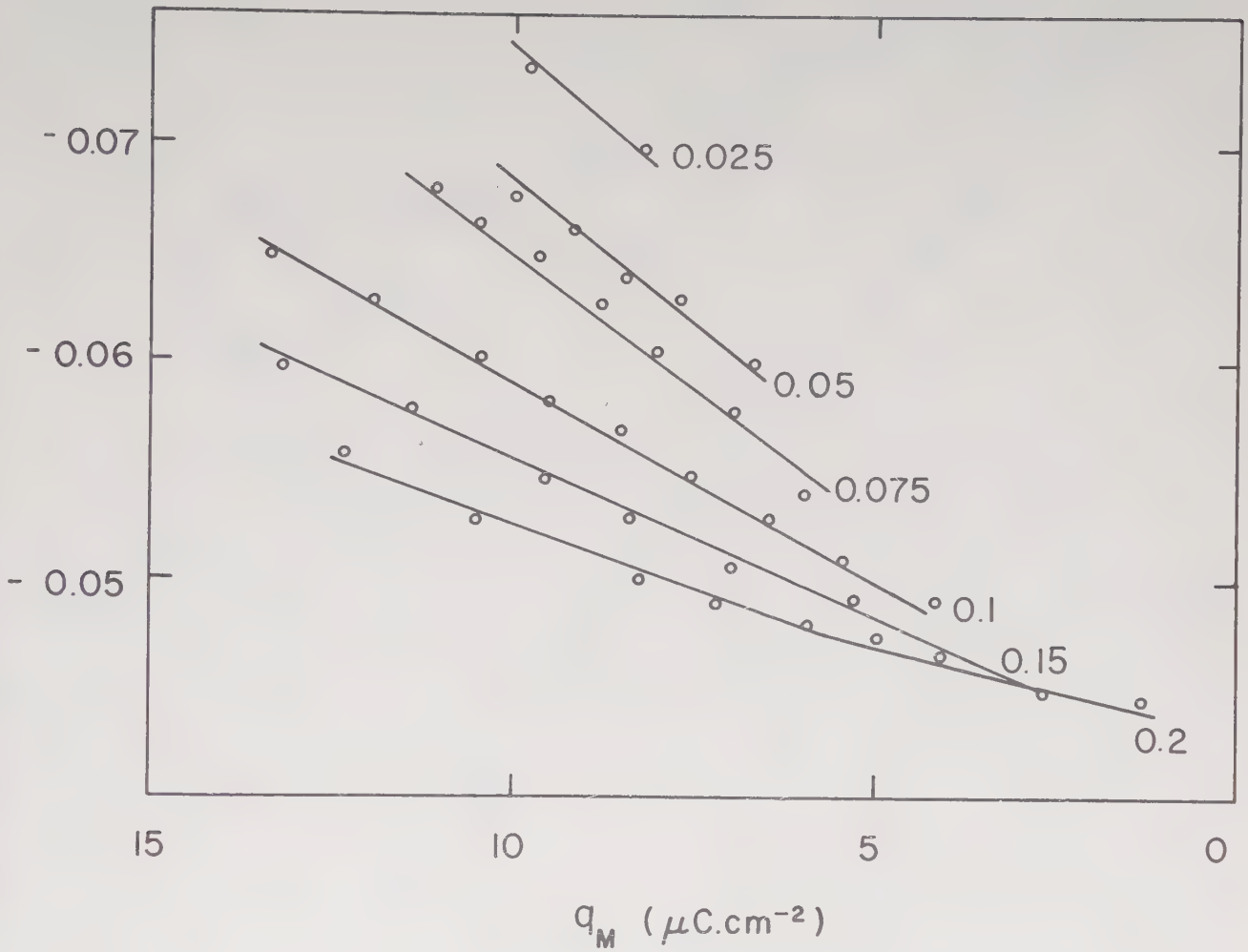
On peut conclure que les résultats précédents donnent une description raisonnable de l'adsorption simultanée de Tl^+ et de NO_3^- sans toutefois qu'ils soient particulièrement sensibles au choix de entre 6 et 9.6 .

Potentiels ϕ_2, ϕ_1^+ et ϕ_1^-

Les valeurs de ϕ_2 pour ϵ = 6 sont représentées en fonction de q_M (figure 11). Des graphiques analogues pour ϕ_2, avec ϵ = 8 et 9.6 montrent des variations absolument anormales de ϕ_2 en fonction de q_M (on peut aussi noter que même dans le cas de ϵ = 6, il y a un croisement anormal des courbes correspondant aux concentrations 0.15 et 0.2 M) ϕ_2 devient beaucoup plus négatif lorsque q_M croît positivement, ce qui est tout à fait prévisible pour une électrode où l'adsorption spécifique d'anion est prédominante. L'accroissement de ϕ_2 en valeur absolue, lorsqu'on diminue la concentration de NO_3Tl, est aussi tout à fait normal. Finalement, les courbes de la figure 11 s'extrapolent, autant qu'on puisse le dire, jusqu'à l'origine, ce que ne faisaient pas les courbes obtenues pour ϵ = 8 et 9.6.

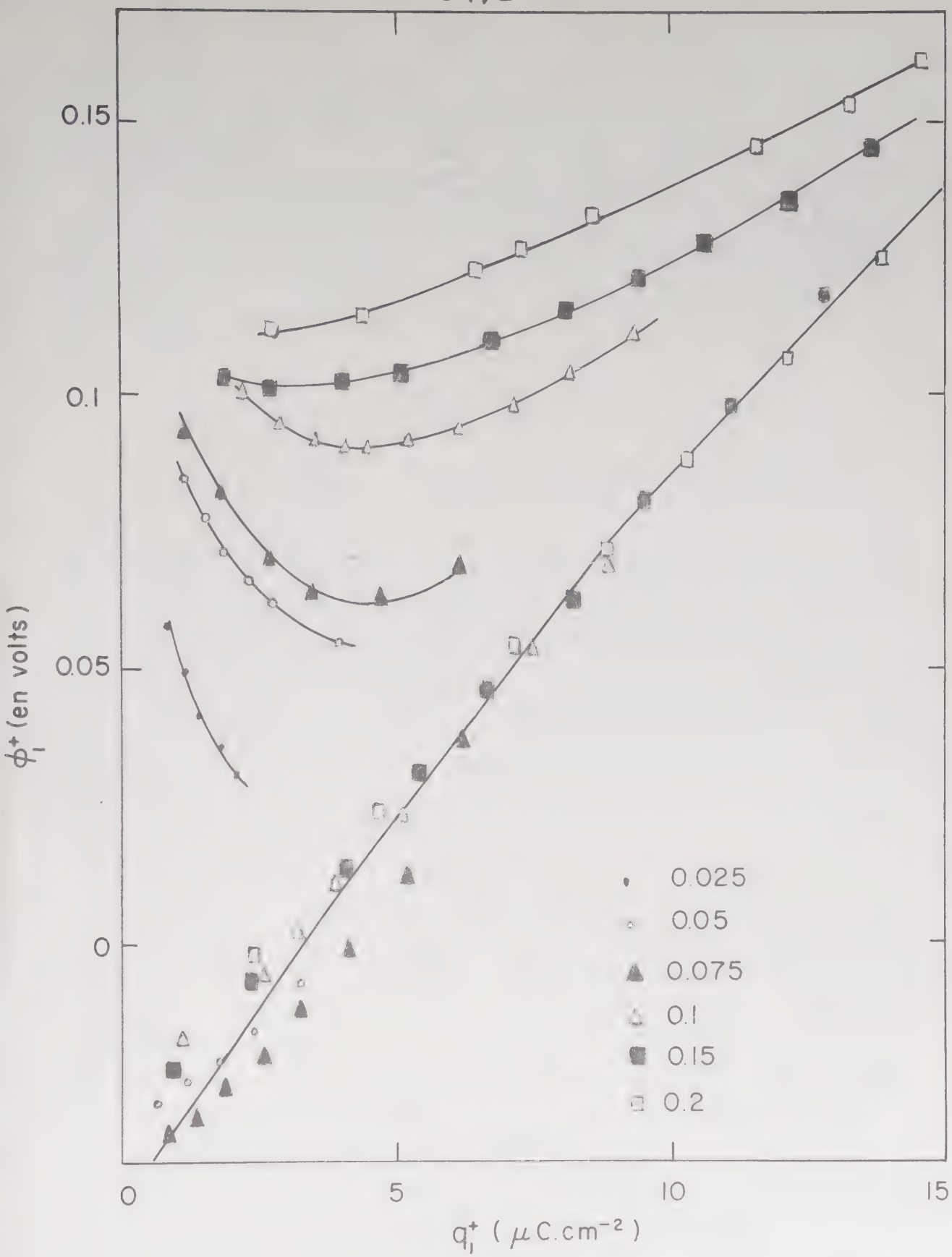
Le potentiel ϕ_1^+ du plan interne correspondant au cation varie presque linéairement avec q_1^+ pour ϵ = 6 et apparaît être presque indépendant de la concentration de NO_3Tl (voir figure 12). ϕ_1^+ devient aussi de plus en plus positif lorsque q_M croît. Ce résultat peut s'expliquer comme suit : suivant l'équation 1, $\phi_M - \phi_1^+$ devrait être proportionnel à q_M ; de plus q_M varie linéairement avec ϕ_M (figure 3) et q_1 est une fonction sensiblement linéaire de q_M ; en conséquence, on peut donc s'attendre à une dépendance linéaire de ϕ_1^+ en fonction de q_1^{++}. Cette relation n'est pas du tout satisfaite lorsque ϵ = 8 (figure 12) ou ϵ = 9.6 (courbe non représentée).

Finalement, on peut s'attendre, à la vue de l'équation 2, à une variation linéaire de ϕ_1^- en fonction de q_M puisque ϕ_1^+ et q_1^+ sont des fonctions approximativement linéaires de q_M. Cette conclusion peut



Potentiel du plan externe d'Helmholtz ($\epsilon = 6$)

FIG.II



Potentiel du plan interne du cation (ϵ=6 et 8)

FIG.12

être raisonnablement déduite de la figure 6.

Isothermes.

L'adsorption est intégrée sur la base de deux isothermes de Frumkin, satisfaites simultanément pour l'adsorption des deux espèces. De telles isothermes furent récemment proposées par Parry et Parsons[37] par analogie avec l'isotherme originale de Temkin[38] pour l'adsorption de deux espèces.

Ainsi:

$$\log \frac{\theta^+}{1-\theta^+-\theta^-} + A_{11}\theta^+ + A_{12}\theta^- = \log \beta^+ a \qquad (9)$$

$$\log \frac{\theta^-}{1-\theta^+-\theta^-} + A_{21}\theta^+ + A_{22}\theta^- = \log \beta^- a \qquad (10)$$

où θ^+ représente le recouvrement en ions thallium et θ^- celui en NO_3^-. A_{11} et A_{22} sont les paramètres d'interaction entre espèces adsorbées identiques, Tl^+ et NO_3^- respectivement. A_{12} ($\equiv A_{21}$) est le paramètre d'interaction entre espèces différentes (Tl^+ et NO_3^-). Les quantités β ont leur signification habituelle $\beta = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$, ΔG° étant l'énergie libre standard d'adsorption et a est l'activité de l'électrolyte. Actuellement Parry et Parsons conseillent l'isotherme plus générale de Flory et Huggins[44], mais l'incertitude relative de nos données n'en justifierait pas l'application dans le cas présent.

L'équation 9 a été appliquée aux données de la figure 7 sur la base des données suivantes pour TlF : $A_{11} = 9.6$ et $\theta^+ = q_1^+/64$ (q_1^+ en microcoulombs cm^{-2}). (La valeur $A_{12} = 22$ donnée dans la première partie correspond aux logarithmes naturels pour l'écriture de l'isotherme). Le paramètre d'interaction A_{12} (Table I) varie quelque peu avec q_M mais son signe et son ordre de grandeur indiquent une forte attraction entre les ions Tl^+ et NO_3^- spécifiquement adsorbés, en accord avec les discussions relatives à la figure 10.

L'équation 10 a été appliquée en utilisant les valeurs de $A_{12} = A_{21}$ de la Table I et en calculant A_{22} pour $\theta^- = q_1^-/40$ (q_1^- étant exprimé en microcoulombs-cm^{-2}). La valeur résultante de A_{22} (Table I) croît un peu avec q_M et indique une forte répulsion entre les ions

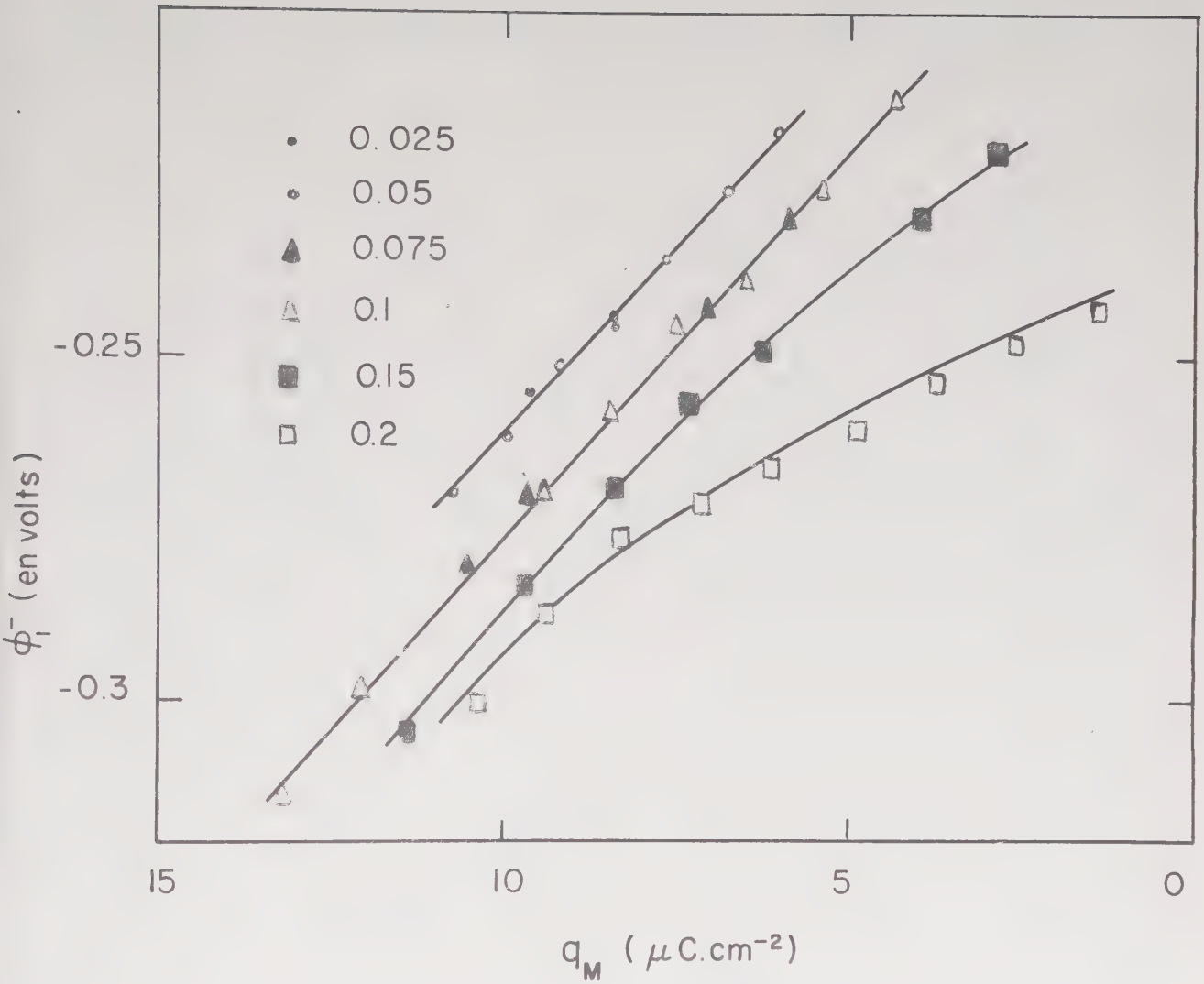
NO_3^- spécifiquement adsorbés. Payne[55] pouvait ajuster ses données en un système cohérent (dans le cas de $NO_3\ NH_4$ + FNH_4) en prenant A_{22} = 1.0 mais pour un recouvrement de saturation de 25 μcoulombs-cm^{-2}. Il est impossible d'utiliser cette dernière valeur ici car elle conduit dans certains cas à $\theta^+ + \theta^- > 1$. Nous avons choisi une valeur de 40 μcoulombs-cm^{-2} qui est intermédiaire entre 25 et 65 qui correspondrait à un arrangement hexagonal des ions NO_3^- . De toute façon, les recouvrements de saturation n'ont pas besoin d'être les mêmes dans le cas de l'adsorption spécifique d'un seul ion et dans le cas de l'adsorption simultanée à cause de la formation de paires d'ions. Ceci justifierait l'emploi d'une valeur supérieure à celle utilisée par Payne par le recouvrement maximum. Dans le même ordre d'idée, il est possible que le recouvrement de saturation par Tl^+ en solution de NO_3Tl soit plus grand que 64 μcoulombs-cm^{-2} . On devrait alors traiter les données en laissant inconnues les quantités correspondant aux recouvrements maximum, A et β dans les équations 9 et 10. Ceci n'a pas été fait, car il en aurait résulté une très grande incertitude eu égard au faible nombre de données disponibles. Les données ci-dessous ne peuvent pas être regardées comme quantitatives mais donnent des résultats tout à fait raisonnables et indiquent correctement les interactions, en particulier, la formation de paires d'ions.

Energies libres d'adsorption.

Les valeurs de β^+ et β^- calculées à partir des équations 9 et 10 (chapitre 2) sont à fait linéairement avec q_M (figure 14). On peut prévoir ce comportement par l'adsorption spécifique ionique en contraste avec une dépendance quadratique (q_M^2) pour des espèces non chargées (ou peut-être en fonction de E^2, cette question étant encore discutée[34-35]). La figure 14 semble indiquer que cette linéarité est conservée en dépit de l'importante formation de paires d'ions. Cependant, des interprétations plus précises de β requièrent des considérations sur la localisation des charges.

Localisation des charges et discussion.

Le présent modèle a été bâti en s'inspirant des équations de bases présidant aux calculs préliminaires de micropotentiels. Le



Potentiel du plan interne de l'anion (ϵ=6)

FIG.13

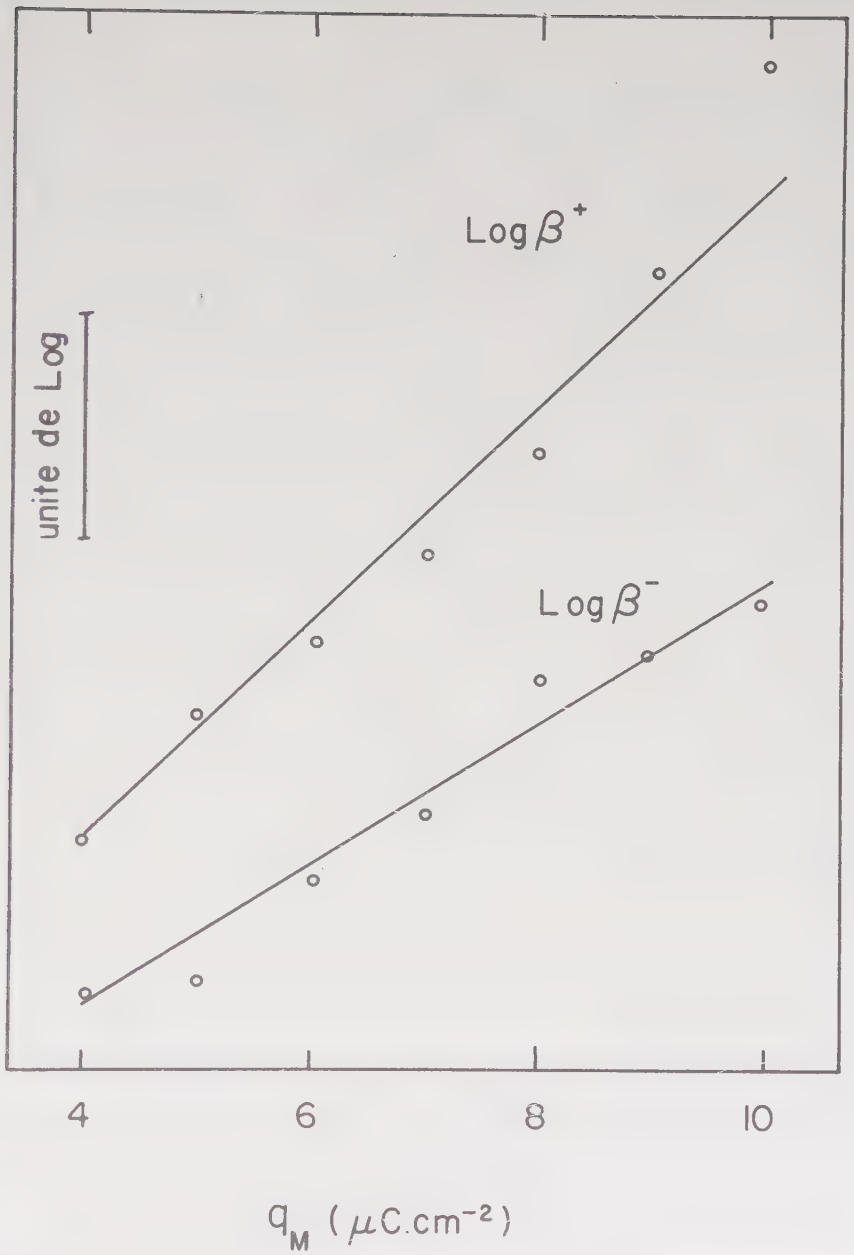


FIG. 14

choix d'une constante diélectrique ϵ qui pourrait, a priori, sembler aléatoire, l'est en réalité assez peu, si on remarque que la quantité totale d'espèces spécifiquement adsorbées $(|\eta_1^-| + |\eta_1^+|)$ est toujours grande, le champ dû à ces espèces expliquant la valeur faible de ϵ obtenue. Ce cas serait plus favorable que celui d'une seule espèce adsorbée car η_1 (dans le cas d'un anion adsorbé par exemple) pouvant varier de valeurs très faibles (proche de 0) à des valeurs de plus de 20 μcoulombs.m^{-2} (cas de l'iode), il n'est plus correct de garder ϵ constant.

D'autre part, envisager le problème de la localisation des charges amène à calculer les interactions entre deux distributions de charges de signes opposés, ce qui est déjà un problème mathématiquement difficile. Il faut en plus tenir compte des forces d'image ce qui complique singulièrement les calculs. Il existe cependant une méthode plus simple d'arriver au résultat en utilisant le potentiel de " self-atmosphere " défini par Lévine, Calvert et Bell[44] et l'application qui en a été faite aux cas d'adsorption en milieu colloïdal par Lévine, Mingins et Bell[59]. Ce dernier traitement - en ne tenant compte que d'un seul plan d'approche minimum - peut être facilement généralisé au cas de deux plans internes d'Helmholtz correspondant à chacune des espèces spécifiquement adsorbées. A la lumière des progrès récents réalisés par Lévine[60] dans le calcul de ces potentiels, il serait nécessaire de revoir d'abord le cas d'une seule espèce adsorbée. Pour des constantes diélectriques moyennes - dans la couche compacte - serait-il vrai que ce, les termes correctifs (par rapport aux potentiels calculés en supposant les charges uniformément réparties dans des plans) ne sont plus négligeables.

Dans le cas de l'adsorption simultanée, un calcul de ce genre permettrait d'obtenir les variations de β^+ et de β^- en utilisant une isotherme de Flory-Huggins (ou autre), avec un terme qui serait composé de deux parties, l'une correspondant aux interactions d'ions de même espèce et l'autre aux interactions d'ions de signes contraires mais qui, ne serait plus à proportionnelle des concentrations prendrait la place du terme introduit par Frumkin avec l'isotherme de Langmuir dans le cas des substances neutres.

Ce genre d'étude est prévu pour les deux cas d'adsorption simple et d'adsorption mixte. Enfin, il apparaît difficile d'appliquer cet essai aux ions de la série " tétraméthyl " dont les dimensions rendaient discutables les approximations de distribution plane et la définition des plans externe et interne d'Helmholtz.

Conclusion

L'adsorption simultanée d'anions et de cations pourraient être résolue dans le cas du nitrate de thallium, qui est probablement la première étude de ce genre tentée. L'analyse impose un choix a priori de χ_1^+, χ_1^- et ϵ dans la couche compacte. Cependant, cette sélection, quoique incertaine, n'est pas arbitraire parce qu'elle peut être étayée par des résultats précédents pour le cas d'une seule espèce ionique adsorbée. De plus, la cohérence des résultats impose des limitations très strictes pour le choix de χ_1^+, χ_1^- et ϵ. Il serait alors souhaitable de rechercher s'il existe un ou plusieurs cas satisfaisants. Les techniques modernes de calcul (usage de calculateur électronique) permettent de le faire sans trop de difficultés. Un modèle plus détaillé serait souhaitable, mais, outre sa complexité mathématique, mettrait en jeu trop de paramètres en exigeant leur sélection a priori.

Références

1. voir la revue de : P. Delahay, Double Layer and Electrode Kinetics " John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. 1965 pp. 53-121.
2. A.N. Frumkin et A.S. Titievskaya. Zh. Fiz. Khim 31. 485 (1957)
3. A.N. Frumkin et N. Polyanskaya. Zh. Fiz. Khim 32.157 (1958)
4. voir référence I pp. 57-58
5. G.C. Barker " Transactions of the Symposium on Electrode Processes" E. Yeager Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. 1961 pp. 325-365.
6. M. Sluyters-Rehbach, B. Timmer et J.H. Sluyters. Rec. Trav. chim. 82,553 (1963)
7. voir référence I p. 229
8. L. Gierst, J. Tondeur, R. Cornelissen et F. Lamy, communication présentée à Moscou, CITCE 1963
9. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach et L.G. Sillen " Stability Constants" IIe partie, The Chemical Society. Londres (1958) p. 92
10. D.C. Grahame et B.A. Soderberg. J. chem. Phys. 22, 449 (1954)
11. R.A. Robinson et R.H. Stokes " Electrolyte Solutions " 2e édition Butterworth and Co. Ltd. Londres, 1959 p. 463.
12. Données de M.A.V. Devanathan et P. Peries. Trans. Far. Soc. 50, 1236 (1954)
13. voir référence I pp. 30,31
14. voir référence I pp. 20,24,27
15. H.S. Harned et B.B. Owen " The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions " Reinhold Publishing Corp. New York, N.Y. 1958
16. D.C. Grahame. chem. Rev. pp. 41, 441 (1947)
17. voir référence I p. 47
18. voir référence I p. 26
19. voir référence I pp. 53-59
20. R. Parsons. Proc. Intern. Congr. Surf. Act. 2nd Londres 1957, pp. 3, 38 (1957)
21. voir référence I pp. 60-63
22. D.C. Grahame J. Am. Chem. Soc. pp. 76, 4819 (1954)
23. voir référence I p. 41
24. K.M. Joshi et R. Parsons, Electrochim., Acta 4, 129 (1961)

25. D.C. Grahame J. chem. Phys., 18, 903 (1950)
26. J.R. Mac Donald, J. Chem. Phys. 22, 1857 (1954).
27. C.D. Russell, J. Electroanal Chem., 6, 486 (1963)
28. D.C. Grahame, J. Am. chem. Soc., 80, 4201 (1958)
29. R. Parsons, Trans. Far. Soc. 51, 1518 (1955)
30. D.C. Grahame et R. Parsons, J. Am. chem. Soc. 83, 1291 (1961)
31. R. Parsons, Advan. Electrochem., Electrochem. Eng. 1, 12, (1961)
32. " Gmelins Handbuch der anorganische chemie " volume 38, Verlag chemie, G.M.B.H., Berlin 1940 pp. 38, 39
33. R. Parsons, J. Electroanal. chem., 7, 136 (1964)
34. B.B. Damaskin, J. Electroanal. Chem., 7, 155 (1964)
35. R. Parsons, J. Electroanal. chem. 8, 93 (1964)
36. R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 55, 999 (1959)
37. J.M. Parry et R. Parsons, Trans. Far. Soc., 59, 241 (1963)
38. voir référence I, pp. 89-90
39. voir référence I, pp. 95-114
40. revue de B.B. Damaskin et A.N. Frumkin, "Modern Aspects of Electro-chemistry " Volume 3, J. o' M. Bockris et B.E. Conway, Ed. Butterworth and Co.Ltd. Londres, pp. 149-223
41. R. Parsons. Communication personnelle.
42. P.J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942)
43. M.L. Huggins, J. Chem. Phys., 46, 151 (1942) Ann. N.Y. Acad. Sci., 43, 1 (1942)
44. S. Levine, G.M. Bell et D. Calvert, Can. J. Chem. 40, 518 (1962)
45. voir référence 40 p. 158.
46. C.A. Barlow et J.R. Mac Donald, J. Chem. Phys. 40, 1935 (1964)
47. J.R. Mac Donald et C.A. Barlow " Proceedings of the First Australian Conference on Electrochemistry ", A. Friend et F. Gutman Ed. Pergamon Press Ltd., Oxford, 1964, pp. 199-247
48. J.R. Mac Donald et C.A. Barlow, J. Phys. Chem. 68, 2737 (1964)
49. P. Delahay et G.G. Susbielles, J. Phys. Chem. 70, 647 (1966)
50. G.G. Susbielles P. Delahay et E. Solon J. Phys. Chem Sous presse
51. A.N. Frumkin " Transactions of the Symposium on Electrode Processes", E. Yeager, Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. pp. 1, 12.
52. voir référence II, p. 181 (eq. 8. 4a) et p. 496

53. voir référence I pp. 60-63
54. M.A.V. Devanathan, Trans. Faraday Soc. 50, 373 (1954).
55. R. Payne, article présenté au 127e congrès de la Société Electrochimique, San Francisco, 1965, J. Phys. Chem. sous presse.
56. J.R. Mac Donald et C.A. Barlow, J. Chem. Phys. 36, 3062 (1962)
57. J.M. Parry et R. Parsons, article présenté au Symposium sur les mécanismes d'électrode, rencontre de la Société Electrochimique, Cleveland, Mai 1966.
58. M.I. Temkin, Zhur, Fiz. Khim. 15, 296 (1941)
59. S. Levine, J. Mingins et G.M. Bell. J. Phys. Chem. 67, 2095 (1963)
60. S. Levine, J. Mingins et G.M. Bell. Can. J. Chem. 43, 2834 (1965)

Charge de la couche double à un interface métal électrolyte en présence de réactions d'électrodes.

Toute l'étude précédente a été conduite en l'absence totale de réaction d'électrode et, autant dans le cas du nitrate de thallium que dans celui du fluorure, nous nous sommes gardés soigneusement hors du domaine réactionnel du thallium. Jusqu'à présent, et comme un bref historique de l'évolution des idées en cinétique le prouve, on ne s'était préoccupé que de la détermination des paramètres de la réaction d'électrode.

Historique.

Les réactions d'électrode sont des processus hétérogènes dont la cinétique dépend d'une variable électrique qui caractérise les conditions à l'interface. La vitesse de réaction est proportionnelle au courant et le potentiel d'électrode a été universellement choisi comme variable électrique. La relation courant potentiel caractérise donc la cinétique. Les premières études commencèrent avec ce siècle, la notion de surtension ayant été introduite en 1899. Tafel construisit les premiers diagrammes surtension-logarithme de la densité de courant, vers 1905. Les concepts plus modernes furent amenés par Butler, Erdey-Gruz et Volmer avec l'emploi du coefficient de transfert, toujours utilisé et évitant une connaissance détaillée de l'état d'activation. La première relation entre la structure de la couche double et la cinétique fut trouvée par Frumkin en 1933 et sert toujours sous sa forme originale. Plus tard, on a essayé de décrire des mécanismes plus détaillés pour le transfert de charge - Gurney introduisant l'effet tunnel repris par Christov - l'état d'activation de transition, Horiuti et Polanyi ou Marcus, Gerischer et Levich.

Pendant longtemps, le centre d'intérêt de la cinétique fut la décharge des ions hydrogènes et l'évolution de l'oxygène qui en dépit de leur complexité permirent la découverte des concepts de base de cette spécialité. Le développement des techniques de mesure a permis l'étude de réactions beaucoup plus rapides. Les nouvelles méthodes, incluant un contrôle du transfert de masse par diffusion, permettaient une analyse mathématique complète de la réponse de l'électrode. Les

complications hydrodynamiques dues à un état stationnaire pour le transfert de masse rendaient les interprétations plus difficiles, excepté dans le cas de l'électrode rotative due à Levich. Cependant, l'élucidation de mécanisme des réactions aux électrodes reste surtout basée sur les variations du courant en fonction du potentiel. La détermination du nombre stœchiométrique n'a pas été tellement profitable, celle de l'ordre de réaction (Gerischer et Vetter) s'étant révélée meilleure.

Une autre approche a été suivie par le groupe de Prague qui étudia les mécanismes d'électrode en présence de réactions chimiques. Les développements des méthodes de relaxation et de perturbation par Eigen (1954) furent d'un très gros intérêt dans le développement de l'électrochimie moderne. Les analyses mathématiques sont plus difficiles mais augmentent la précision avec laquelle on peut interpréter les mécanismes.

Cependant, depuis lors, Frumkin et son école, ont continué leurs travaux sur la relation existant entre la structure de la couche double et la cinétique électrochimique. Il introduit l'emploi d'un électrolyte support (indifférent) afin de fixer et de minimiser l'influence de la structure de la couche double.

Il semble bien que le professeur Delahay ait franchi une étape supplémentaire montrant que couche double et cinétique sont profondément liées.

Charge de la couche double aux électrodes métal (amalgame) - métal (ion)

Jusqu'à présent peu de choses avaient été faites pour interpréter la charge de la couche double aux interfaces métal (ou amalgame) - métal (à l'état d'ion), sauf dans le cas de l'analyse thermodynamique des électrodes réversibles. Cet aspect bien connu avait été traité au début des études sur la couche double et par Grahame et Whitney[1]. Mohilner[2] redériva les équations de base en suivant les indications de Parsons et Devanathan[3] pour l'électrode idéalement polarisée. L'analyse thermodynamique du comportement d'une électrode idéalement réversible fait apparaître la quantité $q + zF\Gamma_+$ (avec quelques hypothèses implicites qui seront examinées ultérieurement), F étant le Faraday et Γ_+ l'excès superficiel relatif de M^{+z} en solution par unité de surface. Au contraire, on obtient q, qui est la charge de l'électrode, par analyse thermodynamique du cas de l'électrode idéalement polarisée.

Il convient beaucoup mieux, comme l'a montré récemment le professeur Delahay[4] d'examiner en même temps les procédés de charge et la transition du comportement idéalement réversible au comportement idéalement polarisable par des conditions d'état non-stationnaire. Le problème est ainsi convenablement posé puisque dans l'étude des réactions rapides on doit corriger pourla charge de la couche double. Cette correction est souvent effectuée pourl'électrolyte support seul ou alors en fonction de la fréquence ou du temps et des courants de charge. Nous allons donc montrer comment il est possible de mettre en évidence l'existence de ce passage sur un exemple simple et d'en déduire les équations générales.

Procédés de charge et équations générales.

1. Transfert ionique et séparation ou recombinaison des charges.

Un exemple simple va permettre de préparer l'établissement des équations générales. Supposons une électrode d'un métal M en contact avec un de ses sels MX et étant le siège de la réaction $M^{+z} + ze = M$. L'aire A de cette électrode varie (électrode à goutte de mercure) mais son potentiel reste constant à une valeur correspondant à l'activité au sein de la solution de MX. Une variation de A n'entraine que l'existence d'un courant de charge de la couche double. On pourrait pratiquement considérer le cas d'une goutte de mercure qui tombe de l'extrémité d'un capillaire vers une nappe de mercure, dans l'air, tout d'abord, et ensuite au travers d'une couche d'électrolyte avant d'atteindre la nappe; la formation de la couche double autour de cette goutte pose un problème analogue.

Pour que l'état d'équilibre imposé soit maintenu, il faut qu'une certaine quantité d'ions M^{+z} soit fournie (ou retirée) et ces ions ne peuvent provenir que de deux sources :

- le transfert à partir de la solution ou vers la solution.
- la recombinaison ou la séparation des charges $M^{+z} + ze = M$ à la surface de l'électrode. La charge globale de l'électrode reste nulle, c'est-à-dire que la charge côté métal est de signe opposé à celle du côté solution. S'il y a transfert ionique de $(zF\Gamma_+)\delta A$ que ce soit vers ou à partir de la solution, il doit s'en suivre une variation de charge de l'électrode $-(zF\Gamma_+)\delta A$ Le courant passe alors dans le circuit extérieur cellule-potentiostat, mais il convient de remarquer que la recombinaison ou la séparation de charges à l'interface, à l'aide de la réaction $M^{+z} + ze = M$, ne nécessite aucun courant - l'apparition de $\Gamma_+ \delta A$ moles de M^{+z} produit la charge $zF\Gamma_+ \delta A$ du côté de la solution et laisse un déficit correspondant côté métal - ce qui fait que l'équilibre est conservé - ce qui montre bien l'existence d'une réaction d'électrode sans aucun courant.

Dans le cas présent le courant de charge s'écrit :

$$I = zF(\Gamma_- - \Gamma_+)(dA/dt)$$

excès superficiel relatif à l'espèce X^- en solution avec $z > 0$

La densité de charge étant : $q = - zF (\Gamma_+ - \Gamma_-)$

$$I = q (dA/dt)$$

Le courant de charge est donc proportionnel à la charge de l'électrode comme pour une électrode idéalement polarisée dans le cas du seul transfert ionique. Par contre, si seule la réaction d'électrode intervient :

$$I = zF\Gamma_- (dA/dt)$$

étant donné la valeur de q écrite précédemment, il vient :

$$I = (q + zF\Gamma_+)(dA/dt)$$

Le courant est alors fonction de $q + zF\Gamma_+$ et non de q seul.

2. Equations générales.

Pour établir les équations générales, il est préférable de considérer une électrode de surface constante. Par contre, il suffit d'établir soigneusement les " bilans " pour chacune des espèces présentes en mettant en relief ce qui est mesurable et ce qui ne l'est pas. La couche double est en équilibre par rapport aux activités juste à l'extérieur de la couche diffuse.

Les équations de base ont été établies dans le cas d'un amalgame car le passage du cas d'un métal au cas d'un de ses sels est facile.

Soit donc la réaction : $M^{+z} + ze = M(Hg)$

La couche double est considérée comme très mince - ce qui fait que le système se ramène à un métal, un plan dans lequel il peut y avoir accumulation, car il équivaut à la couche double et la solution, Γ_M est l'excès superficiel du métal et q est la densité de charge électronique.

Un calcul très simple, lorsqu'on évalue le gradient de concentration, montre que l'épaisseur de la couche double est négligeable devant celle de la couche de diffusion pour des temps allant au-delà de la microseconde (ou des fréquences plus élevées que 3 ou 4 mégahertz). La limite exacte de validité est plus difficile à obtenir.

Les ions M^{+z} pouvant soit réagir, soit s'accumuler (si besoin est) pourcompléter l'excès superficiel Γ_+ dans la couche double [illegible]

Avec les conditions présentes, dans le plan de l'interface, le courant faradaïque s'écrira donc :

$$i_f = zF v_+ + zF \left(d\Gamma_+ / dt \right) \qquad (1).$$

i_f est une densité de courant et s'il est positif, il correspond à une oxidation, car les courants qui fournissent une charge positive à l'électrode à travers le circuit extérieur sont comptés positivement. Le flux v_+ de M^{+z} en solution est positif de l'électrode vers la solution.

D'autre part, i_f n'est pas mesurable directement, puisque, pour qu'il le soit, il faudrait qu'il passe complètement par le circuit extérieur, alors qu'une partie sert pour la séparation ou la recombinaison de charges i_f est donc formé de deux parties, l'une mesurable et l'autre non mesurable (ne passant pas dans le circuit extérieur) et il n'est donc pas mesurable.

La deuxième équation exprime la conservation des espèces, en ne considérant ici que le métal M et l'ion M^{+z} :

$$v_M = v_+ + d\Gamma_+ / dt + d\Gamma_M / dt \qquad (2)$$

Le flux v_M est compté positivement du sein de l'amalgame vers l'interface. Il reste à exprimer le courant que l'on mesure (ou la densité du courant) en fonction des autres grandeurs introduites précédemment.

$$i = zF v_+ + d\left(q + zF\Gamma_+ \right) / dt \qquad (3)$$

Ce courant doit passer dans le circuit extérieur, tel, au sein de la solution on peut l'exprimer sous la forme :

$$i = zF v_+ - \sum_{i \neq M^{+z}} z_i F \left(d\Gamma_i / dt \right) \qquad (4)$$

et à l'électrode mais côté métal sous la forme de l'équation (3), car

$$i = dq/dt + zF \left(v_+ + d\Gamma_+ / dt \right)$$

correspond à une variation de charge pour le premier terme et pour le 2e à l'utilisation d'un ion M^{+z}. Les deux formes sont équivalentes puisque q est égal à $-\sum z_j F \Gamma_j$. Avec les conventions adoptées ici apporter un accroissement dans la couche double requiert un courant positif, par conséquent la sommation doit être précédée du signe -

Le problème à résoudre va alors se présenter de la manière suivante : le phénomène de diffusion est soumis à la troisième équation de Fick (dans le système de coordonnées adéquates) et les deux premières équations (1 et 2) fourniront deux conditions aux limites, la troisième servant à exprimer la grandeur cherchée, ou l'une de l'autre des trois équations sert à exprimer l'inconnue, les autres servant de conditions aux limites.

En fait, si on utilise des méthodes expérimentales à état non-stationnaire, on appliquera une perturbation très faible de façon à introduire les valeurs de $\frac{d\Gamma_i}{dt}$ à l'équilibre et à écrire :

$$d\Gamma_i/dt = \left(d\Gamma/dE\right)_{\eta=0} \left(dE/dt\right)$$

$$+ \left(d\Gamma/dE\right)_{\eta=0} \left(d\eta/dt\right) \qquad (3)$$

$\eta = 0$ indique une polarisation égale à 0. Il faudra donc exprimer la grandeur cherchée en fonction de la surtension η, de i_0, $dq/d\Gamma_i$, $d\Gamma_+/dE$ et $d\Gamma_M/dE$ ces trois dernières quantités étant prises à l'équilibre. On évitera aussi de confondre les variations de η avec celles de E . E est fixé une fois pour toute. Dans l'équation (3), $d\Gamma/dt$ sera exprimé en fonction d'une seule variable η bien que les concentrations de M^{+z} et de M varient, mais l'équation (2) qui relie les flux, fait que les variations de ces deux quantités ne sont pas indépendantes.

Cette analyse doit donc permettre d'obtenir non seulement le courant d'échange i_0, mais aussi les variations des quantités Γ_i et Γ_η qui sont reliées à la structure de la couche double, mais maintenant en présence d'une réaction d'électrode.

Nous allons voir maintenant comment on peut appliquer ces résultats aux méthodes à état non-stationnaire - mesures d'impédance - méthode coulostatique, galvanostatique (impulsion simple, double et impulsion suivie d'une mise en circuit ouvert), méthode potentiostatique et comparer avec les solutions utilisées jusqu'alors.

Impédance de la couche double en présence de réaction d'électrode.

La théorie de l'impédance[5] d'électrode a été développée sur la base d'une séparation a priori de la réaction faradique et du procédé de charge de la couche double. Comme cela a été démontré[4] récemment, et est expliqué dans la partie précédente, une telle séparation a priori ne correspond à aucune opération physique réelle, sauf pour des méthodes à état non-stationnaire. La séparation n'est pas justifiée car il y a séparation ou recombinaison de charges sans courant dans le circuit extérieur, avec des électrodes qui ne sont pas idéalement polarisées. Les trois équations de base devraient permettre, après résolution, une analyse détaillée des processus d'électrodes transitoires ou périodiques. L'application est faite ici au calcul de l'impédance d'électrode. L'impédance de la couche-double est déduite pourdes électrodes avec réaction de transfert de charge et les conditions expérimentales pour les mesures d'impédance sont réexaminées en comparaison avec la méthode de Sluyters[6] pour la séparation de la capacité de la couche double. Les résultats sont appliqués pour des électrodes amalgamées du même métal et d'autres types de réactions d'électrodes sont discutés par la suite.

Calcul de l'impédance

Problème des valeurs limites.

Nous considérons la réaction : $M^{+z} + ze = M(Hg)$ dans les conditions habituelles des mesures d'impédance d'électrode. Transfert de masse contrôlé par la diffusion linéaire semi-infinie en présence d'un large excès d'électrolyte support, faible surtension permettant d'utiliser une relation linéaire entre le courant et la surtension. (il convient de se rappeler cette condition, afin de ne pas sortir des limites qu'elle impose). Les deux premières équations (1-2) précédemment données, établissent les conditions d'équilibre à l'interface pour la production et l'accumulation de M^{+z} et M. soit :

$$i_o\left[\left(\frac{C_M}{C_M^s}\right)_{x=0} - \left(\frac{C_+}{C_+^s}\right)_{x=0} + \frac{zF}{RT}\eta\right] = -zFD_+\left(\frac{\partial C_+}{\partial x}\right)_{x=0} + zF\left[\left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial E}\right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial E}\right)_{C_+^s}\right]_{\eta=0}\frac{d\eta}{dt} \quad (6$$

$$-D_M\left(\frac{\partial C_M}{\partial x}\right)_{x=0} = -D_+\left(\frac{\partial C_+}{\partial x}\right)_{x=0} + \left\{\left[\frac{\partial}{\partial E}\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)\right]_{C_M^s} + \left[\frac{\partial}{\partial E}\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)\right]_{C_+^s}\right\}_{\eta=0}\frac{d\eta}{dt} \quad (7$$

où i_o est la densité du courant d'échange, C désigne les concentrations, C^s les concentrations au sein de la solution, D les coefficients de diffusion, x la distance à partir de l'électrode avec $x \geqslant 0$ dans la solution et $x \leqslant 0$ dans l'amalgame, les Γ, les excès superficiels (ils sont ici identifiés avec les excès superficiels relatifs : solution et amalgame dilués) η , la surtention ($\eta = E - E_e$ E étant le potentiel et E_e le potentiel d'équilibre). Le courant faradaïque, exprimé par l'équation 6, est positif pour une réaction anodique ($\eta > 0$) et négatif pour une réaction cathodique($\eta \leqslant 0$) Les équations (6) et (7) supposant que l'épaisseur de la couche double, autant du côté solution que du côté amalgame, est négligeable devant celle de la couche de diffusion. Cette hypothèse est vérifiée, même pour les fréquences les plus élevées employées dans les mesures d'impédance.

Les dérivées de Γ_+ et Γ_M sont écrites sous la forme apparaissant dans les équations(6)et(7), pourles raisons suivantes :

a) les concentrations C_+ et C_M à $x = o$ ne sont pas indépendantes puisqu'elles sont reliées par l'équation(7). En fait, η est la seule variable indépendante dans l'écriture de $d\Gamma_+/dt$ et $d\Gamma_M/dt$ en termes de $d\eta/dt$.

b) en exprimant les variations de Γ_+ et de Γ_M en fonction de E au potentiel d'équilibre, nous écrivons que les valeurs des Γ , soumises aux conditions d'équilibres, dépendent de C_x^s (et non de C_+ et C_M).

En conséquence, nous introduisons les deux dérivées $(\partial\Gamma/\partial E)_{C_+^s}$ et $(\partial\Gamma/\partial E)_{C_M^s}$ au potentiel d'équilibre. Nous notons, au passage, que

si ces dérivées varient rapidement avec E, l'approximation de faible surtension utilisée dans les équations (6) et (7) peut exiger des valeurs de η plus basses que celles utilisées habituellement, (laquelle valeur est peut-être déjà trop élevée).

Les équations (6) et (7) servent alors de conditions aux limites et doivent être résolues pour :

$$\eta = \eta_a \exp(j\omega t) \qquad (8)$$

où η est l'amplitude de la surtension, $j = (-1)^{1/2}$ et $\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence. De plus, nous savons que : $C_+ \longrightarrow C_+^s$ et $C_M \longrightarrow C_M^s$ pour $x \longrightarrow \infty$ quel que soit $t \geqslant 0$

La solution de ce problème permit de calculer le flux de M^{+z} à l'interface qui peut maintenant être introduit dans la troisième équation générale (3).

$$i = -zFD_+\left(\frac{\partial C_+}{\partial x}\right)_{x=0} + \left[\left(\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right)_{C_+^s}\right]\left(\frac{d\eta}{dE}\right)_{\eta=0} \qquad (9)$$

où i est la densité du courant mesuré et q la densité superficielle de charge à l'électrode. Dans l'équation (9), les seules diffusions considérées sont celles des expèces M^{+z} et M. (Pour des systèmes plus compliqués on peut bâtir des systèmes d'équation analogues). Les dérivées introduites dans l'équation (9) sont celles de $(q + zF\Gamma_+)$ par rapport à E au potentiel d'équilibre et pour C_M^s ou C_+^s constant.

Impédance d'électrode.

Nous résolvons le problème ci-dessus pour un courant périodique, correspondant à un état stationnaire en prenant pour les concentrations des expressions de la forme[7] :

$$C_+ = C_+^s\left[1 - P\exp\left\{-(\omega/2D_+)^{1/2}(1+j)x\right\}\exp j\omega t\right] \qquad (10)$$

$$C_M = C_M^s\left[1 + N\exp\left\{(\omega/2D_M)^{1/2}(1+j)x\right\}\exp j\omega t\right]$$

les facteurs P et N sont déterminés par l'introduction de C_M et C_+

dans les équations aux limites (6) et (7) (voir appendice). La densité du courant mesuré, donnée par l'équation (8), s'écrit alors :

$$i = \left\{ \begin{array}{l} -zF\left(\omega D_+/2\right)^{1/2} C_+^s (1+j) P \\ \\ +j\omega\eta_a \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}(q+zF\Gamma_+)\right)_{C_+^s} \right\} \end{array} \right\} \exp(j\omega t) \qquad (12)$$

L'impédance d'électrode équivaut à une capacité C et une résistance R en parallèle. Le produit ωC est égal au coefficient du terme imaginaire entre crochets dans l'équation (12) et R est l'inverse du terme réel entre crochets dans cette même équation.

$$R = \frac{\left[\lambda_+\lambda_M - (\lambda_+ + \lambda_M) i_o\right]^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2}{i_o \lambda_+\lambda_M \left[\lambda_+ (\mu_+ + \mu_M + 2\gamma\lambda_M) - (\lambda_+ + \lambda_M)(\gamma i_o + \mu_+)\right]} \qquad (13)$$

$$C = \left(\frac{\lambda_+}{\omega}\right) \frac{\lambda_+\lambda_M \left(i_o(\mu_+ + \mu_M) - 2\lambda_+\mu_+\right) - i_o(\lambda_+ + \lambda_M)\left(i_o(\mu_+ + \mu_M) + \lambda_M(\gamma i_o - \mu_+)\right)}{\left(\lambda_+\lambda_M - (\lambda_+ + \lambda_M) i_o\right)^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2}$$

$$+ \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right)_{C_+^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right)_{C_M^s} \right\}_{\eta=0} \qquad (14)$$

où :

$$\gamma = zF/RT \qquad (15)$$

$$\lambda_+ = -zF C_+^s \left(\omega D_+/2\right)^{1/2} \qquad (16)$$

$$\lambda_M = -zF C_M^s \left(\omega D_M/2\right)^{1/2} \qquad (17)$$

$$\mu_+ = zF\omega \left[\left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_+^s} \right]_{\eta=0} \qquad (18)$$

$$\mu_M = zF\omega \left[\left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_M\right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_M\right)_{C_+^s} \right]_{\eta=0} \qquad (19)$$

R et C peuvent être transformés en leurs équivalents pour un circuit en série, mais les formules obtenues seraient alors beaucoup trop compliquées, c'est pour cela que nous avons préféré l'usage d'un circuit parallèle.

Séparation a posteriori de l'Impédance de Couche Double et de l'Impédance Faradaïque.

Signification.

La résistance R et la capacité C (équation 13 et 14) sont des quantités déterminées expérimentalement à partir de l'impédance d'une cellule après correction pour la résistance de l'électrolyte. (L'impédance de la contre électrode est généralement négligeable). En fait, une combinaison de résistances et de capacités en séries peuvent être utilisées dans le pont de mesure, mais il suffira de convertir les résultats en leurs équivalents pour un circuit formé de R et C en parallèle. Ce circuit représente l'impédance de l'électrode.

Nous divisons, mais ceci est formel, l'impédance de l'électrode en deux parties :

a) l'impédance faradaïque classique qui est obtenue en négligeant la charge de la couche double.

b) la partie restante qui est l'impédance de la couche double.

Il est bon de souligner que cette division ne correspond à aucune opération physique représentable parce que la réaction faradaïque et la charge de la couche double ne peuvent pas être séparées. Seule, l'impédance totale de l'électrode a une signification expérimentale. Cependant, une telle séparation est tout à fait souhaitable car elle permet de mettre en évidence les caractéristiques de la charge de la couche double en termes d'un modèle qui est connu et dans lequel l'impédance faradaïque et la couche double sont séparées.

Impédance faradaïque.

Les éléments R_f et C_f [illegible] équivalent à l'impédance faradaïque, sont divisés par conversion du circuit en série composé de la résistance de transfert de charge et de la résistance et de la capacité Warburg. Les valeurs de R_f et C_f obtenues de cette

façon sont celles données par les équations (13) et (14) dans lesquelles μ_+ et μ_M sont égalés à 0 et le dernier terme du membre de droite est éliminé (pas de couche double). Il vient :

$$R_f = \frac{\left[\lambda_+\lambda_M - (\lambda_+ + \lambda_M) i_o\right]^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2}{\gamma i_o \lambda_+ \lambda_M \left[2\lambda_+\lambda_M - i_o(\lambda_+ + \lambda_M)\right]} \qquad (20)$$

$$C_f = -\left(\frac{\lambda_+}{\omega}\right) \frac{\gamma \lambda_M (\lambda_+ + \lambda_M) i_o^2}{\left[\lambda_+\lambda_M - (\lambda_+ + \lambda_M) i_o\right]^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2} \qquad (21)$$

Le circuit R C équivalent de l'impédance faradaïque est suffisamment connu pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en discuter plus avant.

Impédance de la couche double.

Les termes contenant μ_+ et μ_M dans les équations (13) et (14) et le dernier terme du membre de droite correspondent à la charge de la couche double. D'où :

$$R_{dl} = \frac{\left[\lambda_+\lambda_M - (\lambda_+ + \lambda_M) i_o\right]^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2}{\lambda_+\lambda_M (\lambda_+\mu_M - \lambda_M\mu_+) i_o} \qquad (22)$$

$$C_{dl} = \left(\frac{\lambda_+}{\omega}\right) \frac{\lambda_+\lambda_M \left[(\mu_+ + \mu_M) i_o - 2\lambda_M\mu_+\right] - (\lambda_+ + \lambda_M)\left[(\mu_+ + \mu_M) i_o - \lambda_M\mu_+\right]}{\left[\lambda_+\lambda_M - (\lambda_+ + \lambda_M) i_o\right]^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2}$$

$$+ \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial E}\left(q + zF\Gamma_+\right)\right]_{C_+^s} + \left[\frac{\partial}{\partial E}\left(q + zF\Gamma_+\right)\right]_{C_M^s} \right\}_{\eta=0} \qquad (23)$$

Suivant le point de vue classique, on devrait écrire que $R_{dl} \to \infty$ et $C_{dl} = (dq/dE)_{\eta=0}$ (négligeant le fait que E dépend de C_+^s et de C_M^s) pour une électrode idéalement polarisée, c'est à dire que C_{dl} serait indépendant de la fréquence. Les équations (22) et (23) montrent

qu'il n'en est rien et que R_{dl} et C_{dl} sont fonctions de la fréquence.

Le circuit équivalent de l'impédance de l'électrode est représenté sur la figure 1 comme une combinaison d'impédance de couche double et d'impédance faradaïque.

Impédance de la couche double.

Valeur limite de la capacité C_{dl}

On peut s'attendre à ce que la capacité C_{dl} tende vers celle d'une électrode idéalement polarisée, lorsque la fréquence tend vers l'infini pour toute valeur de i_o finie, et tende vers celle d'une électrode idéalement réversible, lorsque la fréquence tend vers zéro. C'est en fait le cas. Le quotient des termes de plus haut degré en ω ($\omega^{5/2}$) dans le numérateur et le dénominateur de l'équation (23) est égal à :

$$-zF\left[\left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_+^s} - \left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_M^s}\right]_{\eta=0}$$

et par conséquent :

$$\left(C_{dl}\right)_{\omega\to\infty} = \left[\left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_{C_+^s} + \left(\frac{\partial q}{\partial E}\right)_{C_M^s}\right]_{\eta=0} \qquad (24)$$

les dérivées étant prises au potentiel d'équilibre. Cette capacité est la même que celle d'une électrode idéalement polarisée, excepté que E dépend maintenant de C_+^s et de C_M^s. D'où, les deux dérivées qui apparaissent dans l'équation (24) à la place du simple dq/dE dans le cas de l'électrode idéalement polarisée.

De même, le quotient des termes de plus bas degré en ω ($\omega^{3/2}$) au numérateur et au dénominateur de l'équation (23) est égal à :

$$-\left[\lambda_+/(\lambda_+ + \lambda_M)\right]\left[(\mu_+ + \mu_M)/\omega\right]$$

pour tout i_o fini

$$\left(C_{dl}\right)_{\omega\to 0} = \left\{\left[\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right]_{C_+^s} + \left[\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right]_{C_M^s}\right\}_{\eta=0} -$$

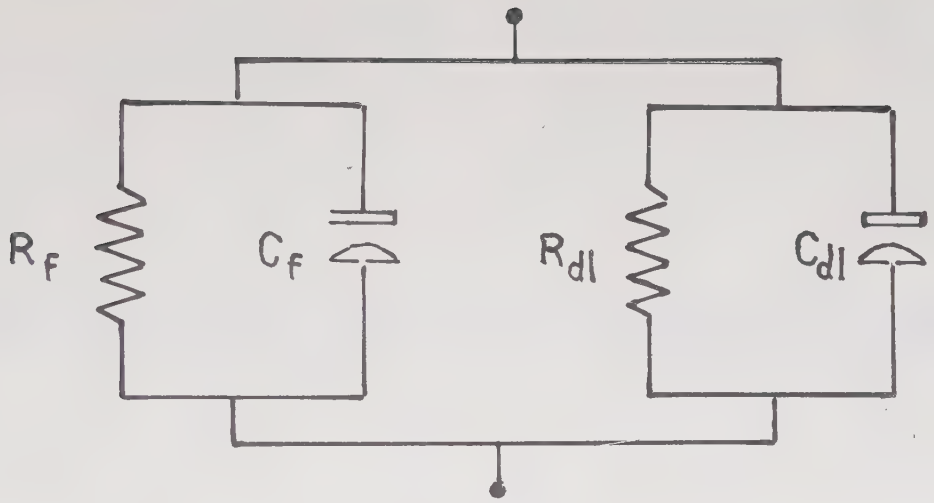


FIG.1

$$\frac{zF}{1+\frac{C_M^s}{C_+^s}\left(\frac{D_M}{D_+}\right)^{1/2}}\left\{\left[\frac{\partial}{\partial E}\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)\right]_{C_+^s} + \left[\frac{\partial}{\partial E}\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)\right]_{C_M^s}\right\}_{\eta=0} \qquad (25)$$

Quand $i_o \longrightarrow \infty$, C_{dl} , quelle que soit la fréquence, est toujours donné par l'équation (25) et on obtient ainsi un comportement d'électrode idéalement réversible, pour toute fréquence. Ceci n'est pas surprenant.

L'interprétation physique des équations (24) et (25) est identique à celle précédemment émise : pour i_o fini, il n'y a pas le temps nécessaire pour permettre la séparation ou la recombinaison de charges à fréquence infinie; de même si la fréquence tend vers 0, la charge de la couche double se fait entièrement par séparation ou recombinaison de charges.

Capacité différentielle d'une électrode idéalement réversible.

L'équation (25) apporte un résultat tout à fait significatif parce qu'elle donne la capacité d'une électrode idéalement réversible dans les conditions régnant lors des mesures d'impédance d'électrode. Ce résultat peut être déduit directement à partir des équations de base de la thermodynamique[1-2] (écrites à potentiel chimique constant pour l'électrolyte support) appliquées au cas d'une électrode idéalement réversible. Il vient :

$$d\sigma = -\left(q + zF\Gamma_+\right)dE - \left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)RT\,d\log C_M \qquad (26)$$

où dE provient d'une variation de C_o à C_M constant. σ est la tension interfaciale, R la constante des gaz, T la température absolue et Γ les excès superficiels relatifs par rapport au solvant et au mercure. L'équation (26) est écrite avec C_M plutôt qu'avec l'activité de M, en accord avec l'usage des concentrations de préférence à celui des activités dans l'écriture du courant faradaïque (équation 6). Puisque la concentration de M^{z+} et M à l'interface ne sont pas indépendantes, nous pouvons exprimer $d\log C_M$ à x=0 en fonction de dE pour les mesures d'impédance avec $\omega \longrightarrow 0$. Les équations s'obtiennent

comme ci-après :

Nous exprimons $\left(C_M\right)_{x=0}$ pour une simple impédance de Warburg et pour $\omega \longrightarrow 0$ qui est obtenu en égalant l'équation(11) pour $x=0$ $\mu_+ = \mu_M = 0$ et $l_0 \longrightarrow \infty$. Donc :

$$\left[\left(C_M\right)_{x=0}\right]_{\omega \longrightarrow 0} = C_M^s \left(1 - \gamma \frac{1}{a} \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_M}\right) \exp\left(j\omega t\right) \quad (19)$$

En tirant η, γ et les λ des équations(8), (13) et (17) il vient :

$$RT\, d\log\left[\left(C_M\right)_{x=0}\right]_{\omega \longrightarrow 0} = - \frac{zF}{1 + \frac{C_M^s}{C_+^s}\left(\frac{D_M}{D_+}\right)^{1/2}} d\eta \quad (20)$$

Dans l'équation 21 devient :

$$d\sigma = - \left\{ \left(q + zF\Gamma_+\right) - \frac{zF\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)}{1 + \frac{C_M^s}{C_+^s}\left(\frac{D_M}{D_+}\right)^{1/2}} \right\} \quad (21)$$

La dérivée seconde de C par rapport à η est, par définition la capacité différentielle d'une électrode idéalement réversible. Cette égalité est exactement celle que donne l'équation(25), pourvu que l'on remarque que :

$$d^2\sigma / d\eta^2 = \left(d^2\sigma / d\eta^2\right)_{C_+^s} + \left(d^2\sigma / d\eta^2\right)_{C_n^s}$$

L'équation(25) n'a pas la forme habituelle d'une relation de thermodynamique écrite pour une électrode idéalement réversible parce que les deux concentrations de M^{+z} et de M varient simultanément alors qu'une seule de ces concentrations varie dans le traitement habituel. De plus D_+ et D_M apparaissent dans l'équation(25) parce que ces concentrations à la surface de l'électrode (x = o) dépendent de ces coefficients de diffusion.

La différence entre les valeurs de C_{dl} données par les équations(24) et(25) dépend de la quantité β définie par :

$$\frac{\beta}{zF} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_+^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_M^s}\right]_{\eta=0} - \frac{\left\{\left[\frac{\partial}{\partial E}\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)\right]_{C_+^s} + \left[\frac{\partial}{\partial E}\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right)\right]_{C_M^s}\right\}_{\eta=0}}{1 + \frac{C_M^s}{C_+^s}\left(\frac{D_M}{D_+}\right)^{1/2}}$$

La quantité $\left[\left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_+^s} + \left(\frac{\partial}{\partial E}\Gamma_+\right)_{C_M^s}\right]$ peut être calculée à partir de la théorie de la couche diffuse en l'absence d'adsorption spécifique de M^{+2} comme cela est indiqué en appendice, mais les $\partial\Gamma_M / \partial E$ ne sont en général pas connus. Si nous négligeons momentanément les termes en $(d\Gamma_M / dE)$ et supposons que $C_M^s = C_+^s$ et $D_M = D_+$, nous trouvons (appendice) que ρ peut facilement être de l'ordre de 100 μFarad. cm^{-2} pour un électrolyte support à la concentration de 0,1 M et de (environ) 7 μFarad.cm^{-2} avec une concentration de 1 M. Les valeurs réelles de ρ devraient être plus grandes (ou plus petites) à cause des contributions de $(d\Gamma_M / dE)$ que nous ne connaissons absolument pas. De toute façon, il apparaît que la différence entre les capacités à fréquence infinie (équation 24) et à fréquence nulle (équation 25) en absence d'adsorption spécifique, peut être significative ou même grande (pour une concentration d'électrolyte support égale à 0,1 M). L'adsorption spécifique de M^{+2} devrait accroître ρ et rendre la différence entre les capacités définies par les équations (24) et (25) encore plus significative qu'en l'absence d'adsorption spécifique.

Il faut également remarquer que ρ, dans l'équation (25), peut très bien ne pas avoir le même signe que q. En fait, le cas où q et ρ changent de signe à différents potentiels, peut aussi se rencontrer. En cette éventualité, la capacité définie par l'équation (25) pourrait montrer une variation compliquée et peut-être rapide en fonction du potentiel.

C_{di} fonction de la fréquence

Les variations de C_{di} avec la fréquence sont indiquées par la figure 2 pour des conditions analogues à celles de mesures réelles. La capacité faradique correspondante (équation 21) est représentée graphiquement sur la figure 3 à toute fin de comparaison. Nous remarquons que la charge comme électrode idéalement polarisée est prédominante pour $i_0 < 10^{-3}$ amp/cm^{-2} à, ou au-dessus de, 10^3 Hz et que la capacité faradique (figure 3) est alors peut à fait négligeable.

De même, la charge en tant qu'électrode idéalement réversible

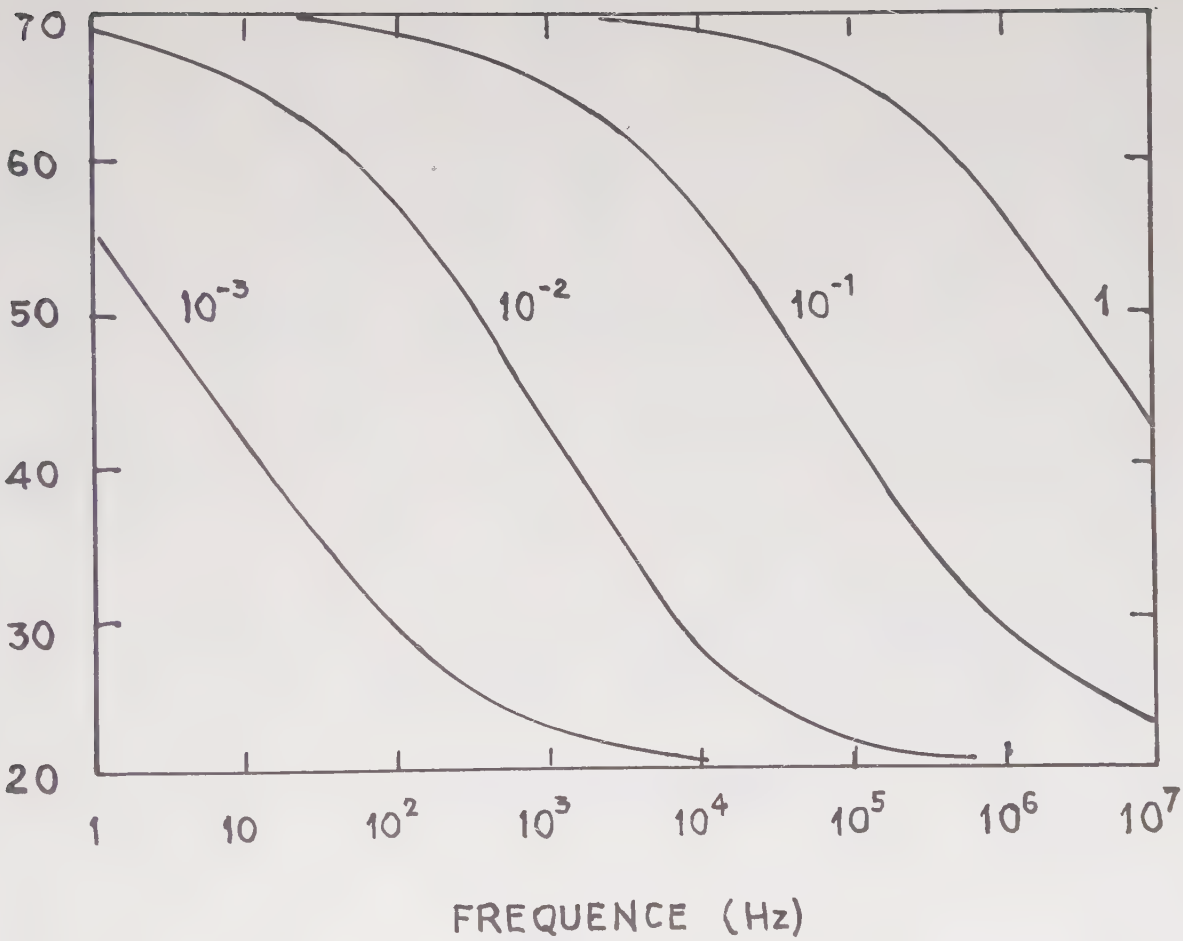

70
60
50
40
30
20
1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
10^6
10^7
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
1
FREQUENCE (Hz)

FIG.2

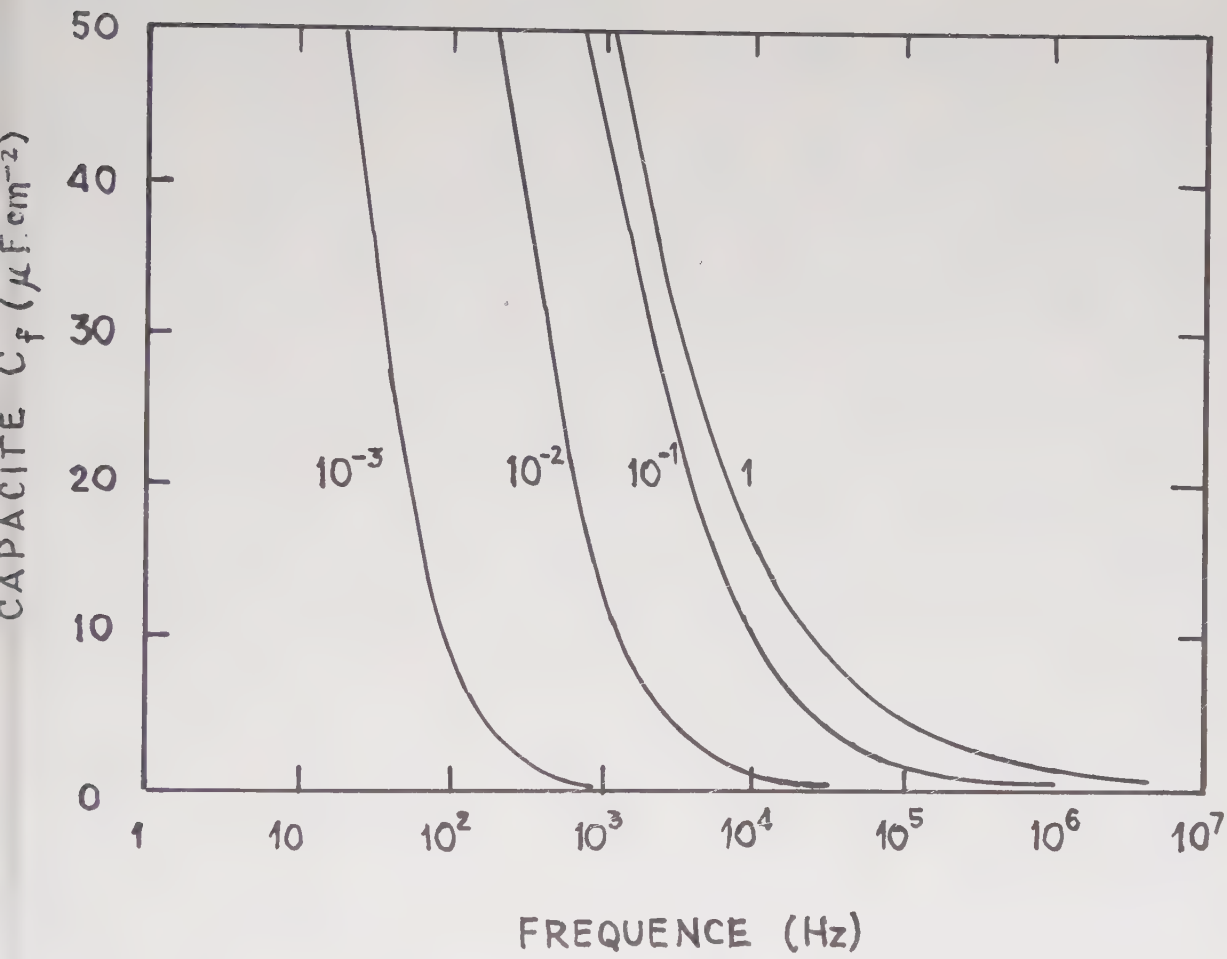

50
40
30
20
10
0
CAPACITE C_f (μF.cm^{-2})
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
1
1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
10^6
10^7
FREQUENCE (Hz)

FIG.3

prédomine pratiquement jusqu'à 10^{5} Hz pour $i_o \geq 1$ amp $.cm^{-2}$. Il y a, de plus, une dépendance très marquée de C_{dl} en fonction de la fréquence, spécialement pour $10^{-3} < i_o \leq 10^{-1}$ amp $.cm^{-2}$, dans le domaine de fréquence employé habituellement lors des mesures d'impédance d'électrodes (10^{2} à 10^{5} Hz). Ce domaine de variation de i_o correspond à bon nombre de réactions qui ont été étudiées à l'aide de cette méthode.

Sélection des fréquences à étudier.

L'analyse est considérablement simplifiée lorsque C_{dl} peut être supposé indépendant de la fréquence à toutes fins utiles puisque la méthode de Sluyters peut être appliquée (voir ci-dessous). De plus, lors de la détermination de i_o, la résistance de Warburg ne doit pas être énormément plus grande que la résistance de transfert de charge, c'est-à-dire que l'on doit utiliser des fréquences suffisamment élevées puisque la résistance Warburg s'annulle lorsque $\omega \to \infty$ les deux conditions se retrouvent pour les ponts ordinaires d'impédance d'électrode (jusqu'à 100 KHz) pour les réactions à transfert de charge plutôt lent ($i_o = 10^{-3}$ amp.cm^{-2} dans la figure 2). Des réactions plus rapides requièreraient des fréquences beaucoup trop élevées pour les ponts ordinaires, si on doit atteindre C_{dl} pour $\omega \to \infty$. (les impédances d'électrode ont été mesurées jusqu'à des fréquences de 1 MHz avec un pont en T [8]). Les fréquences suffisamment basses pour permettre d'obtenir C_{dl} lorsque $\omega \to 0$ s'obtiennent malheureusement avec un domaine où la résistance de Warburg est très grande devant la résistance de transfert de charge. Si les deux valeurs limites de C_{dl} sont pour la plupart différentes, l'analyse complète, incluant la dépendance de l'impédance de la couche double en fonction de la fréquence ne peut pas être évitée. C'est un problème compliqué que nous allons examiner maintenant.

Déphasage

Le déphasage φ de l'impédance de la couche double qui est défini par

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega R_{dl} C_{dl} \qquad (31)$$

peut être calculé à partir des équations (22) et (23). On trouve alors que $tg\varphi \to \infty$ lorsque ω tend vers 0 et lorsque ω tend vers l'infini, c'est-à-dire que l'impédance de la couche double est purement capacitive pour ces deux limites. $tg\varphi$ en fonction de ω passe donc par un minimum pour :

$$\omega_{min} = \frac{i_o^2}{2}\left(\frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_n}\right)^2 \frac{(C_{dl})_{\omega=0}}{(C_{dl})_{\omega=\infty}} \qquad (32$$

En introduisant ω_{min} dans les équations (22), (23) et (31) on obtient que $tg\varphi$ pour ω_{min} est indépendant de i_o. Avec les données utilisées pour la figure 2, on obtient $tg\varphi_{min} = 7$ et en conséquence la composante capacitive de l'impédance de la couche double prédomine. Dans cet exemple ω_{min} correspond à : f = 14.4 Hz, 1.44 KHz ou 144 KHz suivant que i_o est égal à 10^{-3}, 10^{-2} et 10^{-1} amp.cm^{-2}, respectivement.

On peut aussi montrer que $tg\varphi \to \infty$ pour $\omega \to 0$ et $\omega \to \infty$ à partir des limites de R_{dl} de l'équation (22) et de C_{dl} pour $\omega \to 0$ et $\omega \to \infty$. Ainsi, $R_{dl} \to \infty$ pour $\omega \to 0$ tandis que C_{dl} reste fini, $tg\varphi \to \infty$ lorsque $\omega \to 0$. De même R_{dl} pour $\omega \to \infty$ est proportionnel à $\omega^{-1/2}$, C_{dl} restant fini et $tg\varphi \to \infty$ pour $\omega \to \infty$.

Electrodes ion-métallique-pur métal et autres réactions d'électrode.

Ce traitement peut être appliqué directement à une réaction redox incluant deux espèces solubles en présence. La transposition au cas de réactions à l'interface métal-solution contenant un ion du même métal et réagissant suivant : $M^{n+z} + ze \rightarrow M$ est immédiate en posant $\mu_+ = \mu_M$ et $(\partial\Gamma_+/\partial E)\, c^s_M = 0$, ce qui est évident. On pourrait aussi dériver la solution des équations de base : La condition aux limites est identique à l'équation(6)dans laquelle $\left(\frac{c_M}{c^s_M}\right)_{x=0}$ est prise égal à 1 et $(\partial\Gamma_+/\partial E)_{c^s_M}$ est annulé. La concentration est alors donnée par l'équation(10)où P est déterminé pour satisfaire à la condition aux limites. Les équations(13)et(14)sont alors remplacées par :

$$R = \frac{(\lambda_+ - i_o)^2 + \lambda_+^2}{i_o \lambda_+ \left[2\gamma\lambda_+ - (\gamma i_o + \mu_+)\right]} \qquad (33)$$

$$C = -\left(\frac{\lambda_+}{\omega}\right) \frac{2\lambda_+\mu_+ + \gamma i_o^2 - \mu_+ i_o}{(\lambda_+ - i_o)^2 + \lambda_+^2} + \left[\frac{d}{dE}\left(q + zF\Gamma_+\right)\right]_{\eta=0} \qquad (34)$$

où μ_+ est donné par l'équation(18)où $(\partial\Gamma_+/\partial E)_{c^s_M}$ a été annulé. L'impédance de la couche double est représentée par le circuit en parallèle composé de

$$R_{dl} = -\frac{(\lambda_+ - i_o)^2 + \lambda_+^2}{\lambda_+\mu_+ i_o} \qquad (35)$$

$$C_{dl} = -\frac{\lambda_+\mu_+(2\lambda_+ - i_o)}{(\lambda_+ - i_o)^2 + \lambda_+^2} + \left[\frac{\partial}{\partial E}\left(q + zF\Gamma_+\right)\right]_{\eta=0} \qquad (36)$$

C_{dl} peut aussi être défini par la valeur limite de C_d lorsque ω tend vers l'infini, est celle correspondant à une électrode idéalement polarisée ($\partial q/\partial E$). Rappelons que la limite pour ω tendant vers 0 est

$\left[\frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+)\right]_{\eta=0}$ en accord avec la thermodynamique (voir équation 26 sans le terme $d\log C_H$). Les commentaires faits précédemment sur la dépendance de l'impédance de la couche double en fonction de la fréquence peuvent être transposés à ce cas.

Nouvel examen de la méthode de Sluyters et des résultats obtenus à partir de celle-ci.

Conditions de validité de cette méthode.

L'analyse faite par Sluyters[6] des données expérimentales pour la séparation de l'impédance faradaïque de l'impédance de la couche double est basée sur l'hypothèse que cette dernière ne renferme qu'une capacité indépendante de la fréquence. L'impédance faradaïque est ensuite suivre le traitement classique. Cette méthode et son extension utilisant l'analyse graphique des données[9] représentant un progrès marqué par rapport aux travaux antérieurs dans lesquels la capacité de la couche double avec M^{+z} était supposée être la même que celle de l'électrolyte support. Nous concluons de la théorie précédemment exposée que la supposition de base d'une capacité indépendante de la fréquence, faite par Sluyters est valide dans les conditions suivantes :

a) rigoureusement seulement pour $\omega = 0$ et $\omega = \infty$

b) pratiquement lorsque $(C_{dl})_{\omega=0}$ et $(C_{dl})_{\omega=\infty}$ sont les mêmes, à toutes fins utiles.

c) quand les données expérimentales sont obtenues dans un domaine de fréquences où C_{dl} reste voisine de $(C_{dl})_{\omega=0}$ ou de $(C_{dl})_{\omega=\infty}$.

La méthode de Sluyters ne peut pas être appliquée sous sa présente forme quand C_d varie de façon significative avec la fréquence.

L'analyse précédente tient également compte de quelques résultats obtenus par Sluyters et qu'il n'avait pas interprétés. Quelques-unes de ses conclusions (méthode galvanostatique à double-impulsion, rectification faradaïque), basées sur ses résultats, doivent être réexaminées à la lumière de la théorie ci-dessus.

Analyse des données se rapportant au Tl^+.

Les données concernant la couche double et la cinétique obtenues par Sluyters et ses [illegible] celles pour lesquelles C_{dl} est essentiellement la capacité de l'élec-

trolyte support seul, et celles pour lesquelles C_{dl} est nettement plus grand. Au groupe I correspondent Zn^{2+} avec ClK 1M ou IK 1M et Cd^{2+} avec ClK 1M[6] et les cas $(C_{dl})_{\omega=0} \approx (C_{dl})_{\omega=\infty}$ sauf pour Cd^{2+} en ClK 1M pour lequel C_{dl} dépasse quelque peu la capacité de l'électrolyte support lorsque $E < -0.7$ volt par rapport à l'électrode normale au calomel. Au groupe II appartiennent[10, 11] les décharges Tl^{+} et Hg_2^{2+}. Puisque les réactions sont très rapides, nous pouvons, à titre indicatif, supposer que les capacités de couche double obtenues par Sluyters pour le domaine de fréquence qu'il utilisa, sont réellement les capacités d'une électrode idéalement réversible [illegible]. L'équation (25) s'applique alors à la capacité pour Tl^{+} et à la capacité pour Hg_2^{2+} et utilisant $\frac{d}{dE}(q+F\Gamma$ [illegible] $\frac{\ }{dE}$. Les résultats pour Tl^{+} seront examinés en premier lieu.

L'équation (25) peut d'abord être écrite sous la forme suivante:

$$(C_{dl})_{\omega=0} = \left\{\frac{\partial}{\partial E}\left[zF(\Gamma_{+}+\Gamma_{M}) + \sum_{j\neq M^{+z}} z_j F\Gamma_j\right]\right\}_{C_{+}^{s}} - \left\{\frac{\partial}{\partial E}\left[szF(\Gamma_{+}+\Gamma_{M}) + \sum_{j\neq M^{+z}} z_j F\Gamma_j\right]\right\} \qquad (37)$$

$$\text{avec} \qquad s = \left\{1 + \exp\left[-(zF/RT)(E - E_{1/2})\right]\right\}^{-1}$$

où $E_{1/2}$ est le potentiel de demi-vague et z_j est la valence ionique de chaque ion, sauf M^{+z}, pris avec son signe propre. La valeur de s dans l'équation (37) est établie pour la génération de M in situ sous conditions de réversibilité polarographique. Le terme $\sum$ correspond à l'électrolyte support seul et à l'anion du sel de M^{+z}. Pour $E > E_{1/2}$ avec $E - E_{1/2} \gg RT/zF$, on a : $s \longrightarrow 1$, $\Gamma_M \longrightarrow 0$ (à [illegible]). Le terme en Γ_{+} dans l'équation (37) devient significatif quand l'adsorption de Tl^{+} devient assez forte, pour les faibles concentrations (10^{-5} à 10^{-3} M) dans le travail de Sluyters. Ceci survient aux potentiels plus négatifs que -0.3 volt par rapport à l'électrode normale au calomel.

De même, pour $E < E_{1/2}$ avec $\left|E - E_{1/2}\right| \gg RT/zF$, on a $s \longrightarrow 0$ et

$\Gamma_+ \longrightarrow 0$ (domaine du courant de diffusion). La capacité C_{dl} reste essentiellement celle de l'électrolyte support excepté si $zF\Gamma_M$ est significatif. Dans le cas de Tl(Hg), $\Gamma_{Tl} < 0$ aux potentiels suffisamment négatifs et $(C_{dl})_{\omega=0}$ est légèrement plus grand que pour l'électrolyte support (voir équation 37).

Sluyters et ses collègues ont trouvé que l'accroissement de la capacité due à la présence de Tl^+ est proportionnelle à la concentration (au sein de la solution) de Tl^+ à potentiel constant. Ils interprétèrent cette relation linéaire comme étant l'isotherme d'adsorption de Tl^+ : Actuellement, le problème est beaucoup plus compliqué pour deux raisons :

a) $(C_{dl})_{\omega=0}$ dépend à la fois de Γ_+ et de Γ_M qui ont probablement tous les deux des valeurs significatives, excepté pour les cas limites discutés ci-dessus.

b) L'adsorption spécifique du thallium Tl^+ favorise l'adsorption d'anions et en conséquence le Γ_j qui correspond à cet anion dans l'équation (37) change aussi quand la concentration de Tl^+ varie. Si on suppose qu'il y a linéarité, ce qui est raisonnable pour les faibles concentrations, pour tout mécanisme d'adsorption spécifique (M^{+z}, M et l'anion favorisant l'adsorption), on peut, en vérité, en tenir compte dans les expériences. Cette idée peut être exprimée quantitativement en utilisant comme variables la concentration au sein de la solution pour Tl^+ et E. Ceci n'a pas été entrepris dans le cas présent, car l'application aux données expérimentales disponibles serait difficile. L'électrolyte support employé par Sluyters et Co.l.(KNO$_3$ M - KCl 0,1M) montre une forte adsorption spécifique d'anions, ce qui complique énormément l'analyse. L'expérience devrait être répétée avec FTl et FNa .

Analyse des données sur le mercure Hg_2^{+2} .

Si on suppose que Hg_2^{+2} est la seule espèce dérivée du mercure existant en solution, on a :

$$(C_{dl})_{\omega=0} = \frac{\partial}{\partial E}(q + zF\Gamma_+) \qquad (39a)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial E}\sum_{j \neq M^{+z}} z_j F\Gamma_j \qquad (39b)$$

C'est-à-dire que l'excès superficiel de Hg_2^{+2} n'apparaît pas dans l'équation 39 b. Si on suppose que de l'anion ( ) croît linéairement avec de Hg_2^{+2} on trouve par application de l'équation de Nernst que l'accroissement de capacité dû à la présence de Hg_2^{+2} est proportionnel à exp (/) E . Cette relation n'est que très approchée. Elle inclut l'hypothèse très stricte ci-dessus, et, en plus, la correction pour l'électrolyte support seul n'est pas obtenue d'une façon certaine. De toute façon, on obtient l'interprétation correcte des données de Sluyters.

Emploi de $(C_{dl})_{\omega=0}$ aux hautes fréquences ou avec des impulsions courtes.

Sluyters et ses collaborateurs se sont servis de leur mesure de capacités pour Hg_2^{+2} dans une analyse des résultats précédemment obtenus avec les méthodes d'impulsion double et de rectification faradaïque.[14-15] Il est possible que i_o par la décharge de Hg_2^{+2} soit si élevé, que l'emploi de $(C_{dl})_{\omega=0}$ dans l'analyse des données obtenues dans le domaine de la microseconde ou jusqu'à 50 MH , soit justifié (voir figure 2). Cependant, les densités de courant d'échange qui ont été mentionnées, et qui sont certainement discutables, sont trop basses pour justifier l'emploi de $(C_{dl})_{\omega=0}$ dans ces conditions. Cette remarque s'applique également à une comparaison similaire faite pour la décharge de K^+ [14] sur mercure. En général, il semble nécessaire de tenir compte de la dépendance de l'impédance de la couche double en fonction de la fréquence, et ceci est compliqué. Il est impossible de [illegible] sans commentaire, il faut attendre d'avoir réalisé la [illegible] correspondant à ces méthodes.

Appendice I

Calcul de l'impédance d'électrode.

Les conditions aux limites des équations (5) et (6) deviennent après introduction de C_+ et de C_M à x = 0 à partir des équations 10 et 11.

D'où, après élimination de N :

$$P = \eta_a \frac{2\lambda_M (\gamma i_o - j\mu_+) + i_o(\mu_+ + \mu_M)(1+j)}{\lambda_+\lambda_M - i_o(\lambda_+ + \lambda_M) + j\lambda_+\lambda_M} \qquad (42)$$

ou après séparation des parties réelles et imaginaires :

$$P = (\eta_a/2)(P_1/P_2) \qquad (43)$$

avec :

$$P_1 = i_o(2\gamma\lambda_M + \mu_+ + \mu_M)\left[\lambda_+\lambda_M - i_o(\lambda_+ + \lambda_M)\right] - \lambda_+\lambda_M\left[2\lambda_M\mu_+ - i_o(\mu_+ + \mu_M)\right]$$

$$-j\left\{\left[2\lambda_M\mu_+ - i_o(\mu_+ + \mu_M)\right]\left[\lambda_+\lambda_M - i_o(\lambda_+ + \lambda_M)\right] + i_o\lambda_+\lambda_M\left[2\gamma\lambda_M + \mu_+ + \mu_M\right]\right\} \qquad (44)$$

$$P_2 = \left[\lambda_+\lambda_M - i_o(\lambda_+ + \lambda_M)\right]^2 + (\lambda_+\lambda_M)^2 \qquad (45)$$

Appendice II

La quantité Ψ_+ pourrait être calculée, à partir de la théorie de la couche diffuse en présence d'un électrolyte support et en l'absence d'adsorption spécifique. En appliquant l'équation donnant l'excès superficiel de cation pour un seul électrolyte on obtiendrait un ordre de grandeur convenable. En fait, ce procédé n'est pas correct car on a affaire à un mélange d'électrolytes et le résultat mentionné ci-dessus n'est qu'un accident heureux.

Dans le cas d'un mélange d'électrolytes, la théorie de la couche double (diffuse) permet d'écrire[31], en l'absence d'adsorption spécifique :

$$z_i F\Gamma_i = z_i B c_i \int_{u_2}^{1} \frac{u^{z_i} - 1}{u\left[\sum c_i (u^{z_i} - 1)\right]^{1/2}} du \qquad (46)$$

Γ_i étant l'excès superficiel de l'espèce i.

avec

$$B = (RT\varepsilon / 8\pi)^{1/2} \qquad (47)$$

$$u = \exp(-F\phi/RT) \qquad (48)$$

où $\mathcal{E}$ est la constante diélectrique (au sein de la solution) et ϕ le potentiel de la couche double en supposant que le potentiel est nul au sein de la solution. u_2 est la valeur correspondant à $\phi = \phi_2$, ce dernier étant le potentiel du plan externe d'Helmholtz.

L'équation 46 s'applique au mélange d'ions M^{+z}, B^{+z_B} et X^{-z_B} et donne :

$$\Psi_+ = z_+ F \left[(\partial \Gamma_+ / \partial E)_{C_M^s} + (\partial \Gamma_+ / \partial E)_{C_+^s} \right]$$

$$= z_+ F \left[(\partial \Gamma_+ / \partial c_+^s)(dc_+^s/dE) + 2(\partial \Gamma_+ / \partial u)(du/dE) \right] \quad (49)$$

où (d'après l'équation de Nernst) :

$$dc_+^s/dE = (z_+ F/RT) c_+^s \quad (50)$$

et

$$(du/dE)_{\phi_2} = -(F/RT)\, u_2\, (d\phi_2/dE) \quad (51)$$

La différentiation de l'équation donnant Γ_i et la combinaison avec les deux relations précédentes permet d'écrire :

$$\Psi_+ = \frac{z_+ F B c_+^s}{RT} \left\{ \begin{array}{l} z_+ \displaystyle\int_{u_2}^{1} \frac{(u^{z_+} - 1)}{u \left[G(u) \right]^{1/2}} du \\ - \dfrac{z_+ c_+^s}{2} \displaystyle\int_{u_2}^{1} \frac{(u^{z_+} - 1)\left[u^{z_+} - 1 + \frac{z_+}{z_B}(u^{-z_B} - 1) \right]}{u \left[G(u) \right]^{3/2}} du \\ - 2 \dfrac{u_2^{z_+} - 1}{\left[G(u_2) \right]^{1/2}} (d\phi_2/dE) \end{array} \right\} \quad (52)$$

ou

$$G(u) = c_+^s (u^{z_+} - 1) + c_B^s (u^{z_B} + u^{-z_B} - 2) + \frac{z_+}{z_B} c_+^s (u^{-z_B} - 1) \quad (53)$$

C_B^s étant la concentration de BX au sein de la solution.

Les courbes de la figure 4 montrent les variations de Ψ_+ avec le potentiel. Les données nécessaires ont été tirées des tables de Russell pour le fluorure de sodium (potentiels ϕ_2 et $d\phi_2/dE$). Les calculs ont été effectués à l'aide d'un ordinateur CDC 6600. La figure 4 montre que Ψ_+

est supérieur à la capacité de 20 μF. cm^2 pour des potentiels suffisamment négatifs. ψ_+ n'est pas négligeable dans le cas où l'électrolyte support est 1 M. Un calcul similaire montre par contre, que si $Z_+ = 1$, ψ_+ est négligeable.

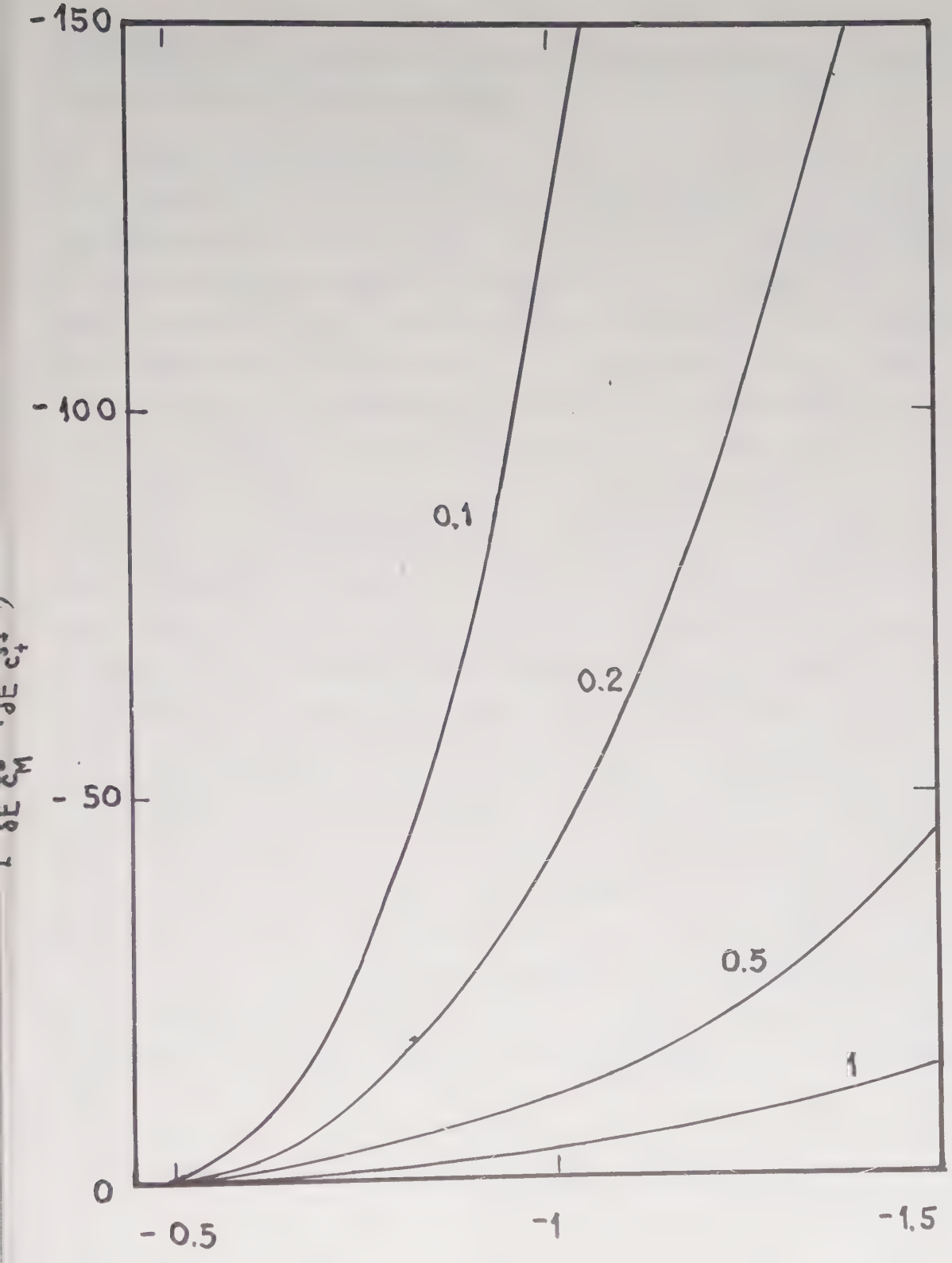


FIG. 4

Mécanismes de Relaxation des Electrodes sans Séparation a priori de la charge de la double couche.

Nous avons, précédemment, en relatant l'établissement des équations générales [4], mentionné la nécessité d'examiner le traitement des mécanismes d'électrode pour les cas d'états non-stationnaires, en se basant sur trois équations fondamentales de la même façon que nous l'avons fait pour l'impédance des électrodes [16]. Les perturbations galvanostatiques, coulostatiques et potentiostatiques, ont été traitées à nouveau. La méthode potentiostatique est discutée en dernier lieu, contrairement à l'habitude, car elle est plus délicate à traiter mathématiquement. Cette analyse est développée pour le cas d'électrodes ion métallique-amalgame. Les conditions sont celles qui règnent habituellement lors des mesures de relaxation : transfert de masse contrôlé par diffusion linéaire semi-infinie en présence d'un large excès d'électrolytes support; une surtension faible permettant l'emploi d'une caractéristique courant-surtension linéaire- réaction de transfert de charge sans complication d'ordre cinétique. Ces études peuvent être transposées aux cas d'autres électrodes mais il convient alors d'examiner avec soin les conditions dans lesquelles on peut considérer que la caractéristique courant potentiel reste linéaire. Ceci requiert que la surtension ne dépasse pas une valeur qui pourrait être de l'ordre de $|mV$ et fonction du coefficient de transfert [17]. Cette limite peut être plus élevée si on utilise deux électrodes (anode et cathode) ayant la même surface. Considérer les termes quadratiques, ou d'ordre supérieur, dans la relation courant-potentiel [18] est possible mais amènerait des expressions fort compliquées.

Perturbation galvanostatique - impulsion simple.

Problème des conditions aux limites.

Nous déterminons les variations de la surtension en fonction du temps, en tant que résultats de l'application d'une impulsion simple à l'électrode : $M^{+z} + ze \rightarrow M$ (Hg) supposée à l'équilibre. La solution de ce problème a été obtenue avec séparation a priori des processus faradaïque et de charge de la couche double[19]. (revue[20]).

Les deux équations générales expliquées au début de ce travail sont les conditions aux limites pour $x = o$ et $t > o$ (voir symboles et notations en fin de cette partie). Donc :

$$i_o \left[\left(\frac{C_M}{C_M^s} \right)_{x=0} - \left(\frac{C_+}{C_+^s} \right)_{x=0} + \frac{zF}{RT} \eta \right] = - zF D_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right)_{x=0} + \psi_+ \frac{d\eta}{dt} \qquad (1)$$

$$- D_M \left(\frac{\partial C_M}{\partial x} \right)_{x=0} = - D_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{1}{zF} \left(\psi_+ + \psi_M \right) \frac{d\eta}{dt} \qquad (2)$$

La troisième équation donne le courant passant à travers le circuit extérieur et, dans le cas présent, il est maintenu constant pour $t > o$ D'où :

$$i = - zF D_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right)_{x=0} + \left(\zeta + \psi_+ \right) \frac{d\eta}{dt} \qquad (3)$$

Les hypothèses faites lors de l'écriture des équations 1-2-3 ont été expliquées précédemment[4].

Variations de la surtension en fonction du temps.

Le système ci-dessus se résout très facilement par application de la transformation de Laplace.

$$\eta = \frac{i}{\zeta (c - b)} \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{a-b}{b^2} \left[\exp(b^2 t) \operatorname{erfc}(bt^{1/2}) + 2bt \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} - 1 \right] \right. \\ \left. - \frac{a-c}{c^2} \left[\exp(c^2 t) \operatorname{erfc}(ct^{1/2}) + 2ct \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} - 1 \right] \right) \end{array} \right\} \qquad (4)$$

avec

$$a = i_o \left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M} \right) \qquad (5)$$

$$b = Q + S \qquad (6)$$

$$c = Q - S \qquad (7)$$

$$Q = -\frac{i_o}{2} \left[\left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M} \right) + \frac{1}{zF\zeta} \left(\frac{\psi_+}{\rho_+} - \frac{\psi_M}{\rho_M} \right) \right] \qquad (8)$$

$$S = \left(Q^2 - \frac{\gamma i_o}{\zeta} \right)^{1/2}$$

Il est facile de vérifier que si $\psi_+ = \psi_M = o$, on retrouve la relation précédemment établie pour le cas (équation 4). On remarquerait alors que $a = b + c$, b et c s'identifiant à β et γ de la référence 19. De plus, on peut montrer que, lorsque $t \longrightarrow o$, la courbe surtension-temps, donnée par l'équation(4), approche la courbe calculée par séparation a priori de la charge de la couche double pour une électrode idéalement polarisée. De même, lorsque $t \longrightarrow O$, la courbe représentée par l'équation(4), approche la courbe calculée par séparation a priori de la charge de la couche double pour une électrode idéalement réversible. (On notera que pour certaines valeurs de i_o et des autres paramètres b et c deviennent imaginaires, ce qui n'altère nullement la validité des relations précédemment écrites[21]). Pour se rendre compte de ces différences de comportement, il suffit de considérer les courbes de la figure 1, tracées pour $i_o = 0.01$ amp.cm^{-2}. On verra que les courbes P et NS pour cette valeur de i_o coïncident presque [illegible] (pour $i_o = 0.001$ amp.cm^{-2}, les deux courbes qui n'ont pas été données ici, coïncidaient presque jusqu'à $t = \infty$). Quand i_o augmente, le temps correspondant à la presque [illegible] des courbes P et NS diminue. Si $i_o \longrightarrow \infty$, le comportement d'électrode idéalement réversible prévaut, c'est-à-dire que la courbe NS peut être identifiée avec la courbe S à n'importe quel instant. Cette tendance se voit clairement sur la figure 1 pour les courbes NS et R montrées pour $i_o = 0.01$ et 0.1 amp.cm^{-2}.

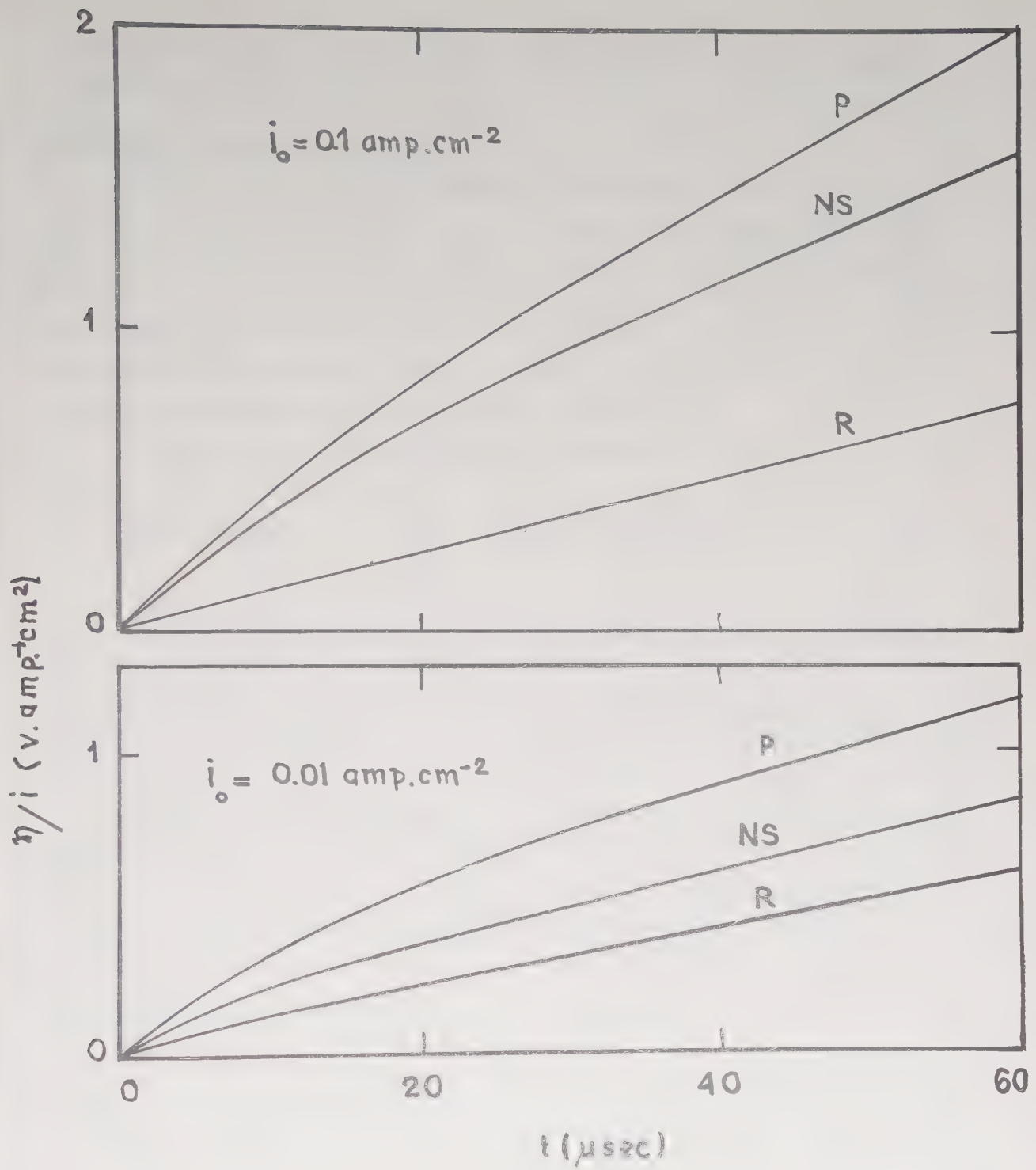

2
1
0
i_o = 0.1 amp.cm^{-2}
P
NS
R
1
0
i_o = 0.01 amp.cm^{-2}
P
NS
R
0
20
40
60
η/i (v.amp^{-1}cm^2)
t (μsec)

FIG.1

Ces conclusions sont analogues à celles obtenues pour les études d'impédance d'électrode.

Approximation pour des temps longs.

Quand t est suffisamment grand pour rendre les termes contenant la fonction exponentielle et la fonction d'erreur dans l'équation (4) négligeables par rapport aux termes en $t^{1/2}$, l'équation (4) fournit alors une relation linéaire pour η en fonction de $t^{1/2}$. Les conditions nécessaires pour cette simplification ont été discutées dans le traitement original basé sur séparation a priori, et ont été considérées dans leurs implications[18-22].

L'approximation aux temps assez longs est alors :

$$\eta = i\left[\frac{1}{\gamma i_0} + \frac{2a}{\gamma i_0}\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} - \frac{a(b+c)}{\zeta b^2 c^2}\right] \qquad (10)$$

Les deux premiers termes sont identiques à ceux obtenus dans le traitement sans séparation a priori[19]. Ils correspondent aux surtentions de transfert de charge et de diffusion, respectivement, associées avec l'hypothèse de la charge de la couche double; le 3ème terme de l'équation (10) correspond à la charge de la couche double.

La quantité interceptée par la courbe η / t en fonction de $t^{1/2}$ extrapolée pour $t^{1/2} = 0$ est :

$$\frac{1}{\gamma i_0} - \frac{\zeta}{\gamma^2}\left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M}\right)\left[\left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M}\right) + \frac{1}{\zeta}\left(\frac{\psi_+}{\rho_+} - \frac{\psi_M}{\rho_M}\right)\right]$$

ou comparée avec l'équation (20) de la référence 3 :

$$\frac{1}{\gamma i_0} - \left(\frac{\frac{1}{\rho_-} + \frac{1}{\rho_M}}{\gamma}\right)^2\left[(\zeta + \psi_+) - \frac{1}{1 + \frac{\rho_M}{\rho_+}}(\psi_+ + \psi_M)\right]$$

La quantité interceptée a alors les deux valeurs limites suivantes :

$$\frac{1}{\gamma i_0} - \frac{\zeta}{\gamma^2}\left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M}\right)^2$$

{chargée comme une électrode
idéalement polarisée}

$$\frac{1}{\gamma i_o} - \frac{1}{\gamma^2}\left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M}\right)^2 (\zeta + \psi_{1+}) \quad \left\{\begin{array}{l}\text{chargée comme une électrode}\\ \text{idéalement réversible}\end{array}\right\}$$

Les valeurs des quantités interceptées sont données dans la table I pour différentes valeurs de i_o et sont comparées avec le terme $1/\gamma i_o$ correspondant à la surtention de transfert de charge. On peut alors se rendre compte que la différence entre les résultats obtenus par la méthode basée sur séparation a priori, et le présent traitement, devient grande lorsque $i_o > 10^{-3}$ amp.cm^{-2}. On peut aussi tirer cette conclusion de la figure 1. La valeur $\psi_+ = 50\,\mu$F.cm^{-2}, utilisée dans l'exemple, n'est pas particulièrement élevée quoique l'on puisse en trouver de plus faibles pour des cas courants.

Approximation pour temps courts.

L'équation(4), après développement en série de la fonction d'erreur pour de petits arguments, donne :

$$\eta = \frac{it}{\zeta}\left[1 - \frac{4}{3}\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2}(b + c - a) + \frac{t}{2}\left(b^2 + c^2 + bc - a(b+c)\right) + \ldots\right] \qquad (11)$$

L'extrapolation de η (fonction de t) pour $t \to 0$ fournit la capacité ζ quand tous les termes entre crochets, excepté le premier, sont négligeables. Une extrapolation semblable, basée sur les équations obtenues par séparation a priori, fut employée par Inman pour déterminer la capacité différentielle de la couche double.

Analyse des données expérimentales.

L'approximation en fonction de $t^{1/2}$, dans l'équation(10) permet la séparation de la surtension de diffusion. La séparation de la surtension de transfert de charge à partir de la quantité interceptée à $t = o$ exige les valeurs de ζ, ψ_+ et ψ_M. ρ_+ et ρ_M peuvent être évalués, demandant uniquement la connaissance des coefficients de diffusion D. La capacité ζ peut être obtenue par application de l'équation aux mesures à des temps courts. Il n'apparaît pas facile de déterminer $\psi_+ + \psi_M$ à partir des courbes η en fonction de t. On peut tenter " d'ajuster des courbes ", mais une analyse thermodynamique indépendante (courbes électrocapillaires) semble tout à fait nécessaire.

Cette analyse, qui est discutée en appendice, permet d'obtenir $q + zF\Gamma_+$ et $\Gamma_+ + \Gamma_M$ en fonction de E et en conséquence les dérivées correspondantes. L'analyse peut alors être achevée. Les analyses antérieures ont probablement amené, à cause de la séparation a priori, des résultats erronés. Les paramètres cinétiques, pour certaines réactions, et spécialement pour un électrolyte support concentré et en l'absence d'adsorption spécifique, sont probablement satisfaisants. Il semble néanmoins souhaitable de réexaminer les résultats.

Perturbation galvanostatique - impulsion double.

Problème des valeurs limites.

Le problème est le même que celui qui vient d'être traité dans le cas d'une impulsion simple, (perturbation galvanostatique) excepté que la densité de courant est i_1, pour $0 < t < t_1$ et i_2 pour $t > t_1$. Des analyses simples tenant compte[23], ou ne tenant pas compte[20-24], de la diffusion ont déjà été faites. La valeur de η suivant l'équation(4), peut être divisée en deux termes, suivant :

$$\eta = \frac{i_1}{\zeta(c-b)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{a-b}{b^2}\left[\exp(b^2t)\,\mathrm{erfc}(bt^{1/2}) + 2b\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} - 1\right] \\ -\frac{a-c}{c^2}\left[\exp(c^2t)\,\mathrm{erfc}(ct^{1/2}) + 2c\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} - 1\right] \end{array} \right\}$$

$$+ \frac{i_2 - i_1}{\zeta(c-b)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{a-b}{b^2}\left[\exp(b^2(t-t_1))\,\mathrm{erfc}(b(t-t_1)^{1/2}) + 2b\left(\frac{t-t_1}{\pi}\right)^{1/2} - 1\right] \\ -\frac{a-c}{c^2}\left[\exp(c^2(t-t_1))\,\mathrm{erfc}(c(t-t_1)^{1/2}) + 2c\left(\frac{t-t_1}{\pi}\right) - 1\right] \end{array} \right\} \quad (12)$$

Le quotient i_2/i_1 pour lequel la courbe η fonction de t admet une tangente horizontale pour $t = t_1$, est obtenu en égalant à 0 la dérivée suivante :

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right) = \frac{i_2 - i_1}{\zeta} + \frac{i_1}{\zeta(b-c)}\left[(a-c)\exp(c^2t_1)\,\mathrm{erfc}(ct_1^{1/2}) - (a-b)\exp(b^2t_1)\,\mathrm{erfc}(bt_1^{1/2}\right. \quad (13)$$

En introduisant dans l'équation(12), le quotient i_2/i_1 satisfaisant à l'équation(13) après développement en série de la fonction d'erreur pour de petits arguments, on obtient :

$$\eta_{t_1} = \frac{\pi^{1/2} t_1^{1/2} i_2}{2\zeta(b+c-a)} \left\{ 1 + \left(\frac{4(a-b-c)}{3\pi^{1/2}} + \frac{\pi^{1/2}}{2}\left[(b+c) + \frac{bc}{a-b-c}\right]\right) t^{1/2} + \frac{1}{2}\left(\left[(b+c-a)(b+c) - bc\right] + \frac{2}{3}\left[-(b^2+c^2) + \frac{abc}{b+c-a}\right]\right) \right\} \quad (14)$$

De même, on obtiendrait pour de grands arguments, l'expression suivante :

$$\eta_{t_1} = \frac{i_2}{\gamma i_0} \left\{ 1 + 2a\left(\frac{t_1}{\pi}\right)^{1/2} - \frac{a(b+c)}{bc} + \frac{2a^2}{\pi bc} + \left[a\left(\frac{b+c}{bc}\right)^2 - \frac{b+c}{bc} - \left(\frac{a}{bc}\right)^2 (b+c) + \frac{2a^3}{\pi(bc)^2}\right] \frac{1}{(\pi t_1)^{1/2}} \right\} \quad (15)$$

On vérifie en annulant ψ_+ et ψ_M que l'on retrouve les résultats obtenus avec séparation a priori dans le traitement classique[24].

Courbes surtension-temps.

Ces courbes sont produites sur la figure 2 pour une seule valeur du rapport i_2/i_1 choisie telle que la tangente à la courbe NS en t_1 soit horizontale. Les courbes P, NS et R sont largement espacées ce qui suffit à montrer que l'erreur sur i_0, résultant de l'emploi d'une méthode avec séparation a priori, serait tout à fait sensible dans le cas des données expérimentales considérées. De plus, l'intervalle de temps, pendant lequel la courbe η en fonction de t est presque horizontale, reste faible. Ceci peut rendre délicate la détermination du quotient i_2/i_1 correspondant à une tangente horizontale au temps t_1 à cause des interférences avec les phénomènes transitoires dus au brusque passage de i_1 à i_2 au temps t_1.

Analyse des données expérimentales.

On peut montrer à partir des équations (12) ($t \leqslant t_1$) et (13) que la différence des pentes des tangentes de la courbe η en fonction de t pour $i = i_1$ et $i = i_2$ est :

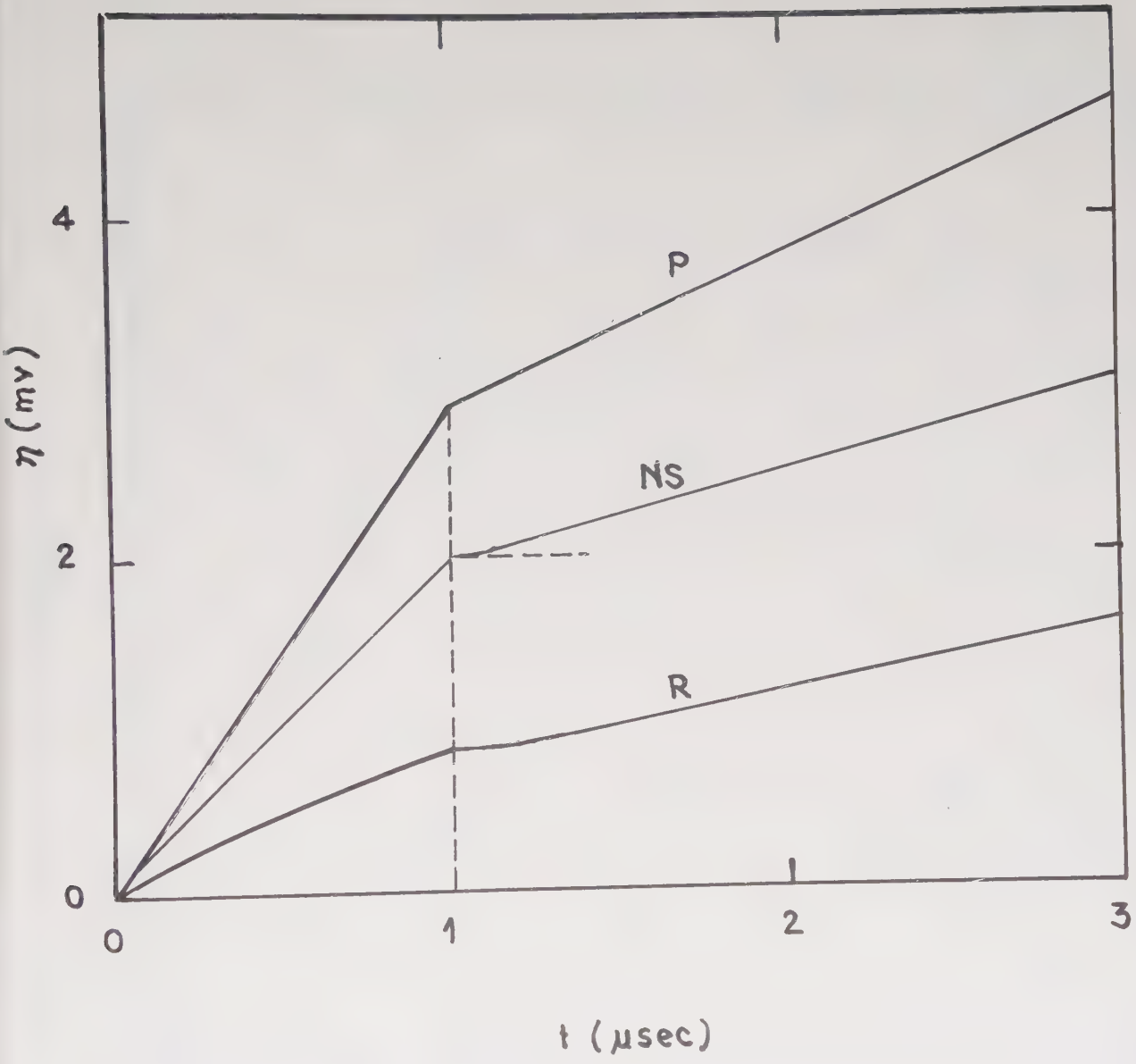


FIG. 2

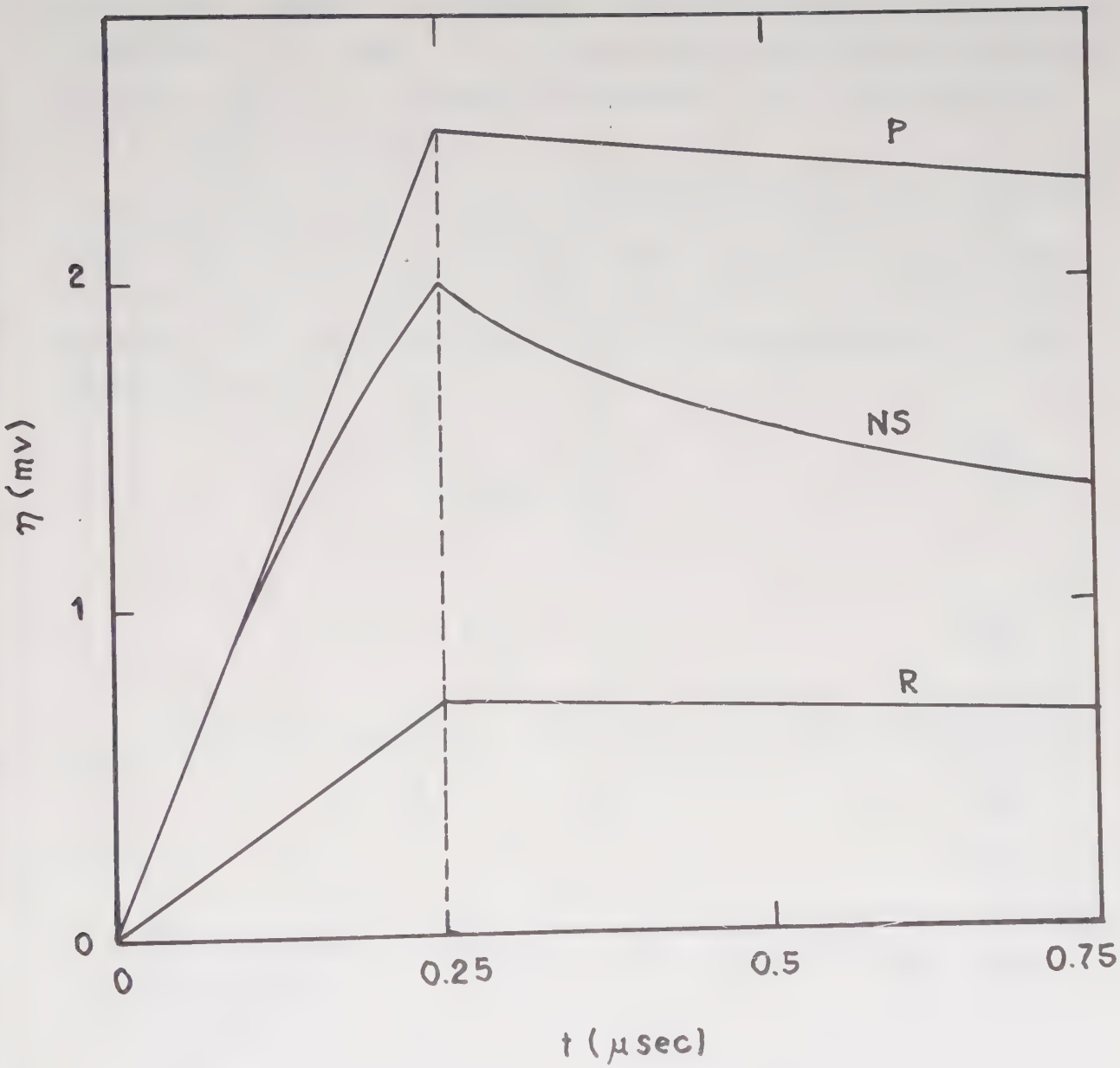


FIG. 3

$$\left(\frac{d|\eta|}{dt}\right)_{t,i_1} - \left(\frac{d|\eta|}{dt}\right)_{t,i_2} = \left(\frac{i_1 - i_2}{\zeta}\right) \qquad (16)$$

Cette relation simple fournit une détermination de la capacité différentielle de la couche double. L'application aux données de l'électrode Hg(I)Hg de Matsuda et collaborateurs (fig.2) produit la valeur 36 ± 2 $\mu F.cm^{-2}$. Ce résultat n'est qu'un essai car le travail expérimental, sur lequel il est basé, devrait être refait avec un équipement meilleur, en essayant de diminuer l'effet des résonances lors du passage de i_1 à i_2 .

On peut extraire d'autres informations à partir de la quantité interceptée à t = 0 pour les courbes η en fonction de $t^{1/2}$, aux temps très courts ou longs. L'approximation des temps courts permet d'obtenir : b + c - a = B_0 puisque ζ peut être obtenu à partir de l'équation (16). Si on appelle A_0 la quantité interceptée aux temps longs, on peut montrer que :

$$i_0 = \frac{\frac{\gamma}{\zeta} - a_0 B_0}{\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) a_0^2 + \frac{A_0 \gamma^2}{\zeta i_2}} \qquad (17)$$

où

$$a_0 = -\left(\frac{1}{\rho_+} + \frac{1}{\rho_M}\right) \qquad (18)$$

Dès lors i_0 peut être déterminé de cette façon, et, en conséquence, on peut en déduire b et c à partir des équations suivantes :

$$bc = i_0 \gamma / \zeta \qquad (19)$$

$$b + c = a_0 i_0 + B_0 \qquad (20)$$

Cette méthode n'a pas pu être appliquée aux données de Matsuda et collaborateurs parce que les résultats aux temps suffisamment longs n'étaient pas inclus dans ce travail.

On doit rappeler ici que pour appliquer ce procédé, la surtension doit être conservée petite, en accord avec l'approximation de l'équation I. Donc, les densités de courant i_1 et i_2 doivent être choisies pour que cette condition soit satisfaite, même lors des mesures

aux temps longs. Il reste à savoir, et particulièrement dans ce dernier cas, si les quantités peuvent être déterminées avec suffisamment de précision pour être encore interprétables. Le travail expérimental seul peut apporter une réponse.

Une autre analyse reste en théorie possible, mais ne semble pas aisée, l'application de l'équation(13) a au moins 3 temps t_i différents. On obtient alors 3 équations contenant les 3 inconnues a b et c. Mais il est difficile de suggérer une méthode pour résoudre ce système autrement que par l'analyse numérique (excepté celle par essai et erreur qui n'est guère satisfaisante).

En conclusion, la perturbation galvanostatique avec impulsion double permet une analyse complète des données sans analyse thermodynamique indépendante. Cette dernière donnerait, naturellement, une vérification indépendante pourles valeurs de $\zeta + \psi_+$ et $\psi_+ + \psi_M$. L'impulsion double donne plus d'informations que l'impulsion simple, parce qu'elle inclut deux variations de la densité de courant au lieu d'une seule. Enfin, elle n'emploie que des expressions mathématiques relativement simples.

Perturbation galvanostatique - impulsion simple suivie par une décroissance coulostatique de la surtension.

Ce type de perturbation est une combinaison de l'impulsion galvanostatique simple et de la relaxation coulostatique qui sera discutée ensuite. Le déplacement de l'état d'équilibre est causé par une impulsion galvanostatique simple de durée t_1 et est suivie par l'observation de courbes surtension-temps en circuit ouvert. Ce type de méthode a été proposé et étudié par Weir et Enke [25]. L'analyse théorique découle directement de la précédente, avec impulsion double puisqu'il suffit d'y égaler i_2 à 0. L'interprétation et l'analyse des résultats peut être transposée directement. Expérimentalement, elle peut présenter un avantage du fait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à des essais pour déterminer le rapport i_2/i_1 avec l'incertitude qui pourrait en découler.

Relaxation coulostatique.

Problème des valeurs limites.

Le déplacement au voisinage de l'état d'équilibre est causé, dans ce cas, par l'injection d'une charge en un temps δt qui est supposé extrêmement petit (tendant vers 0 autant qu'il se peut) et les variations de la surtension, en fonction du temps, sont étudiées en circuit ouvert. Ce type de perturbation a été étudié en premier lieu par Barker qui le mentionne brièvement[26], et le fut indépendamment par d'autres[27]. La théorie en a été développée[28] avec séparation a priori de la charge de la couche double.

Les conditions aux limites sont les mêmes, fournies par les équations (1) à (5) sauf que dans (3), i est égal à 0. De plus, la surtension au temps $t = 0$ est donnée par :

$$\eta_0 = \delta q / \zeta \qquad (21)$$

où δq est la charge injectée au temps $t = 0$. (Cette équation présuppose la charge de l'électrode en tant qu'électrode idéalement polarisée au temps $t = 0$ et en accord avec les points de vue développés ultérieurement). La solution des transformées de Laplace donne :

$$\eta = \frac{\eta_0}{c-b}\left[c \exp(b^2 t)\,\mathrm{erfc}(bt^{1/2}) - b \exp(c^2 t)\,\mathrm{erfc}(ct^{1/2}) \right] \qquad (22)$$

Cette équation reproduit les résultats précédemment reportés lorsque $\psi_+ = \psi_M = 0$. Des exemples de courbes surtension-temps sont montrés sur la figure 4, à propos desquels on pourrait faire les mêmes commentaires que pour la figure 1.

Analyse des données expérimentales.

L'extrapolation aux temps courts produit :

$$\eta / \eta_0 = 1 - (i_0/\zeta)\gamma t \qquad (23)$$

et permet alors de déterminer le quotient i_0/ζ. L'extrapolation aux temps longs donne une relation en fonction de $t^{-1/2}$ et des termes de plus haut degré en $t^{-3/2}$, soit :

$$\eta / \eta_0 = \left[(b + c)/bc \right] t^{-1/2} \qquad (24)$$

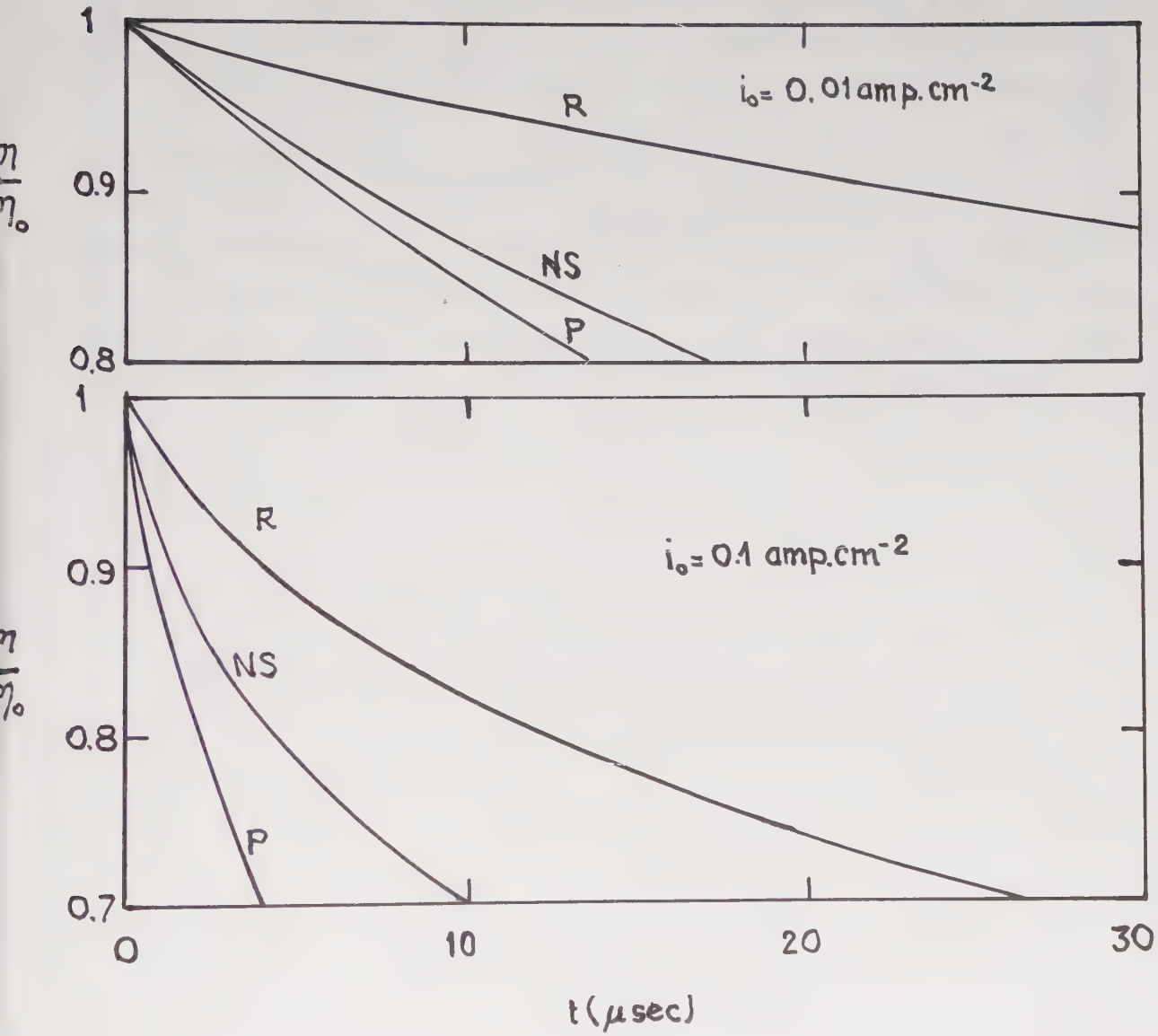

1
0.9
0.8
$\frac{\eta}{\eta_0}$
R
NS
P
i_0= 0.01 amp.cm^{-2}
1
0.9
0.8
0.7
$\frac{\eta}{\eta_0}$
R
NS
P
i_0= 0.1 amp.cm^{-2}
0
10
20
30
t (μsec)

FIG.4

On ne peut en fait obtenir que deux relations et par conséquent la détermination des paramètres du système ne peut être réalisée sans analyse thermodynamique indépendante. La combinaison de cette méthode avec celle de l'impulsion simple (galvanostatique) permet la détermination complète sans analyse thermodynamique indépendante. La méthode galvanostatique permet d'obtenir ζ à partir de l'extrapolation pour les temps courts et ensuite on détermine i_o à partir des données de la méthode coulostatique et l'application de l'équation (23). L'application à l'équation (24), où bc est donné par l'équation (19), permet de calculer $b + c$. Puisque bc est connu, b et c peuvent être déterminés. L'analyse complète se tire de la connaissance des valeurs de b et c, à l'aide des équations (6) et (7). Une telle combinaison de deux méthodes est obtenue par une impulsion simple suivie d'une décroissance du potentiel en circuit ouvert. En principe, il importe peu que les deux expériences soient réalisées ensemble ou séparément, cela devient une question de possibilité expérimentale.

Perturbation potentiostatique

Problème des conditions aux limites.

Les variations du courant en fonction du temps ont été déterminées comme résultant de l'application d'une perturbation potentiostatique à l'électrode $M^{+z} + ze = M$ (Hg). Cette perturbation est causée par un potentiostat supposé idéal (constante de temps nulle). La solution obtenue par la méthode de séparation a priori est du domaine courant[29].

Les conditions aux limites sont :

$$i_o \left[\left(\frac{C_M}{C_M^s} \right)_{x=0} - \left(\frac{C_+}{C_+^s} \right)_{x=0} + \gamma\eta \right] = - zFD_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{\xi_+}{C_+^s} \left(\frac{dC_+}{dt} \right)_{x=0} \qquad (25)$$

$$- zFD_M \left(\frac{\partial C_M}{\partial x} \right)_{x=0} = - zFD_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{\xi_+}{C_+^s} \left(\frac{dC_+}{dt} \right)_{x=0} + \frac{\xi_M}{C_M^s} \left(\frac{dC_M}{dt} \right)_{x=0} \qquad (26)$$

Les équations(25)et(26)sont identiques aux équations(1)et(2), sauf que C_+ est pris comme variable à la place de E. (On aurait pu tout aussi bien utiliser C_M).

Le potentiel n'a pas été cherché car $d\eta/dt = 0$ pour $t > 0$. Il faut noter dans l'écriture de $d\Gamma_+/dt$ que Γ_+ dépend des deux concentrations C_+ et C_M, à $x = 0$, qui ne sont pas indépendantes (voir équation 26). On obtient pour une faible perturbation :

$$\frac{d\Gamma_+}{dt} = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial C_+^s} \right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial C_M^s} \right)_{C_+^s} \left(\frac{dC_M^s}{dC_+^s} \right) \right] \left(\frac{dC_+}{dt} \right)_{x=0} \qquad (27a)$$

$$= \left[\left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial C_+^s} \right)_{C_M^s} - \left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial C_M^s} \right)_{C_+^s} \left(\frac{C_M^s}{C_+^s} \right) \right] \left(\frac{dC_+}{dt} \right)_{x=0} \qquad (27b)$$

On passe de l'équation(27a) à l'équation(27b)par application de l'équation de Nernst sous sa forme différentielle, soit :

$$dE = (RT/zF)(1/C_M^s)\, dC_M^s \qquad (28a)$$

$$= -(RT/zF)(1/C_+^s)\, dC_+^s \qquad (28b)$$

La densité du courant mesurée est :

$$i = -zFD_+ \left(\frac{\partial C_+}{\partial x}\right)_{x=0} + \frac{\xi_+}{C_+^s}\left(\frac{dc_+}{dt}\right)_{x=0} \qquad (29)$$

L'équivalent de ζ (en terme de $\partial q/\partial c$) n'apparaît pas dans l'équation(29), contrairement à l'équation(3) où ζ apparaît, parce que la charge de l'électrode, comme électrode idéalement polarisée, se fait au temps t = 0 à l'aide d'un potentiostat idéal.

Variations courant-temps.

Le courant obtenu à l'aide de la transformation de Laplace s'écrit :

$$i = -\frac{i_0 \gamma \nu}{\xi_+ \xi_M} \left\{ \begin{array}{ll} A a_p & \exp(a_p^2 t)\ \mathrm{erfc}\,(a_p t^{1/2}) \\ B b_p & \exp(b_p^2 t)\ \mathrm{erfc}\,(b_p t^{1/2}) \\ C c_p & \exp(c_p^2 t)\ \mathrm{erfc}\,(c_p t^{1/2}) \end{array} \right\} \qquad (30)$$

où a_p, b_p, c_p sont les racines de l'équation du 3ème degré ($s^{1/2}$ étant la variable de cette équation, s étant utilisée dans l'équation de Laplace) suivante :

$$\xi_+ \xi_M s^{3/2} + (\rho_+ \xi_M + \rho_M \xi_+) s + \left[\rho_+ \rho_M - i_0(\xi_+ + \xi_M)\right] s^{1/2} - i_0(\rho_+ + \rho_M) = 0 \qquad (31)$$

Les coefficients A, B et C sont tels que :

$$\frac{\left(\rho_M + \xi_M s^{1/2}\right)\left(\rho_+ + \xi_+ s^{1/2}\right)}{s^{1/2}\left(s^{1/2} + a_p\right)\left(s^{1/2} + b_p\right)\left(s^{1/2} + c_p\right)} = \frac{A}{s^{1/2} + a_p} + \frac{B}{s^{1/2} + b_p} + \frac{C}{s^{1/2} + c_p} + \frac{D}{s^{1/2}} \qquad (32)$$

a_p, b_p et c_p ayant été précédemment définis. (D n'apparaît pas dans l'équation 30). Il est facile de vérifier que l'on retrouve les résultats de la méthode avec séparation a priori lorsque $\xi_+ = \xi_M = 0$.

Le courant à t = 0 est :

$$i = \gamma i_0 \eta \qquad (33)$$

et est identique à la valeur obtenue par la méthode antérieurement utilisée. On pouvait s'y attendre puisque la charge est produite à une électrode idéalement polarisée à t = 0. En plus du courant donné par l'équation (33), il y a un courant infini résultant de la charge de la double couche par un potentiostat supposé idéal. Cette composante du courant est négligée dans la discussion qui suit.

L'extrapolation aux temps très courts donne :

$$i = \gamma i_0 \eta \left[1 + i_0\left(\frac{1}{\xi_+} + \frac{1}{\xi_M}\right)t\right] \qquad (34)$$

On obtient un graphique de la courbe i en fonction de t qui est linéaire et ceci peut faciliter la détermination de i à t = 0, et en conséquence celle de i_0.

La séparation a priori amène une relation entre i et $t^{1/2}$, mais ici le terme en $t^{1/2}$ s'annule lors du développement en série des fonctions d'erreur (équation 30). (En fait, une seule fonction d'erreur apparaissait dans les calculs antérieurs, c'est pourquoi le terme $t^{1/2}$ restait).

On notera également que la pente di/dt à t = 0 peut être positive ou négative suivant le signe de $\left(1/\xi_+ + 1/\xi_M\right)$. Dès lors, la courbe i en fonction de t peut montrer un maximum pour des temps suffisamment courts. Il résulte du jeu des valeurs du transfert de charge, de

la diffusion et de la variation des excès superficiels de M^{+z} et de M. Aucun phénomène de la sorte n'avait été précédemment prédit, car le transfert de charge et la diffusion étaient seuls considérés - le courant doit ensuite décroître continuellement avec le temps.

En conclusion, la méthode potentiostatique apparaît, en principe, la méthode la plus simple pour obtenir directement i_o. Cependant, les limitations instrumentales peuvent en rendre l'application tout à fait difficile ou impossible pour des réactions rapides qui pourraient être examinées à l'aide des autres méthodes.

Conclusion

La détermination des paramètres de la couche double et de la cinétique sans analyse thermodynamique indépendante est possible par les méthodes suivantes :

a) impulsion double

b) impulsion simple (galvanostatique) suivie d'une décroissance coulostatique de la surtension.

c) combinaison de l'impulsion simple et de la méthode coulostatique.

Cette détermination est aussi possible pour chacune des méthodes coulostatique ou à impulsion simple, à condition de les coupler avec une étude thermodynamique séparée de l'électrode réversible. La perturbation potentiostatique mène directement à la densité du courant d'échange sans recours à la thermodynamique. Les résultats pour les électrodes à amalgame peuvent être transposés aux autres électrodes comme cela a été montré dans le cas de l'impédance d'électrode. De plus, cette analyse pourrait être étendue à des formes plus compliquées du courant faradaïque que celle de la caractéristique linéaire courant-surtension. La complexité de la réaction de transfert de charge pourrait être introduite à ce stade là.

L'interprétation basée sur la séparation a priori de la charge de la couche double amène de sérieuses erreurs dans le domaine des valeurs élevées de la densité du courant d'échange (peut-être $i_o > 10^{-3}$ amp. cm^{-2}), spécialement dans les électrolytes pas trop concentrés ($<$ I mole/l.) ou quand il y a forte adsorption spécifique de l'espèce qui donne lieu à la réaction d'électrode, ou du produit de la réaction. Ce travail devrait amener, en application de l'expérimentation, une compréhension plus complète du comportement des électrodes réversibles et de leurs interférences avec la cinétique.

Symboles et notations

C_+ et C_M , concentration de M^{+z} et M, respectivement.

C_+^s et C_M^s , concentration de M^{+z} et M au sein de la solution et de l'amalgame.

D_+ et D_M , coefficient de diffusion de M^{+z} et de M

E et Eeq, respectivement potentiel et potentiel d'équilibre selon la convention IUPAC.

F , faraday .

i , densité du courant mesuré.

i_o , densité du courant d'échange.

i_f , densité du courant faradaïque, positif pour une réaction anodique, négatif pour une réaction cathodique.

q , densité de charge à la surface de l'électrode.

R , constante des gaz.

t , temps

T , température absolue.

x , distance à partir de l'interface solution-électfode, $x > 0$ dans la solution, $x < 0$ dans l'amalgame.

z , valence ionique de M^{+z} ($z > 0$).

$\gamma = zF/RT$

Γ_+ et Γ_M excès superficiels de M^{+z} et de M, respectivement excès superficiels relatifs présque égaux aux excès superficiels absolus pour une solution et un amalgame dilués

$$\gamma = \left[\left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{C_M^s} + \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{C_+^s} \right]$$

η = surtension $\quad (\eta = E - E_{eq})$

$$\xi_+ = zF \left[C_+^s \left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial C_+^s} \right)_{C_M^s} - C_M^s \left(\frac{\partial \Gamma_+}{\partial C_M^s} \right)_{C_+^s} \right]$$

$$\xi_M = zF \left[C_+^s \left(\frac{\partial \Gamma_M}{\partial C_+^s} \right)_{C_M^s} - C_M^s \left(\frac{\partial \Gamma_M}{\partial C_+^s} \right)_{C_+^s} \right]$$

$$\rho_+ = -zF D_+^{1/2} C_+^s$$

$$\rho_M = -zF D_M^{1/2} C_M^s$$

$$\psi_+ = zF \left[(\partial \Gamma_+ / \partial E)_{C_M^s} + (\partial \Gamma_+ / \partial E)_{C_+^s} \right]_{\eta=0}$$

$$\psi_M = zF \left[(\partial \Gamma_M / \partial E)_{C_M^s} + (\partial \Gamma_M / \partial E)_{C_+^s} \right]_{\eta=0}$$

Appendice

Les trois équations générales, qui apparaissent sous des formes particulières comme équations (1) à (3) supposent un modèle simple de l'interface solution amalgame comme cela a été expliqué précédemment. Ce modèle est lié à la supposition que q est égal à : moins la somme des charges du côté de l'électrolyte. Une telle relation a été écrite par Mohilner[2] (voir son équation 8). On devrait alors noter[30] qu'il n'est pas essentiel, d'un point de vue purement thermodynamique, d'introduire q. En gardant à l'esprit que les potentiels chimiques de M^{+z} et de M sont égaux (électrode réversible), on peut écrire l'équation de la courbe électrocapillaire :

$$d\sigma = -\left(\Gamma_+ + \Gamma_M\right) d\mu_+ + \left(z_2\Gamma_2 - |z_3|\Gamma_3\right) F dE \qquad (35)$$

où μ_+ est le potentiel chimique de M^{+z} et les indices 2 et 3 se réfèrent au cation et à l'anion de l'électrolyte support, respectivement (avec un seul anion présent).

On notera enfin que les analyses précédentes et le traitement de l'impédance d'électrode mènent toujours à la quantité :

$$\left(\zeta + \psi_+\right) - \frac{\psi_+ + \psi_M}{1 + \frac{\rho_M}{\rho_+}}$$

Cette quantité peut être réécrite en fonction des quantités apparaissant dans l'équation (35) et sans introduire q.

Références

1. D.C. Grahame et R.B. Whitney. J. Am. Chem. Soc. 64, 1548 (1942)
2. D.M. Mohilner. J. Phys. Chem. 66, 724 (1962)
3. R. Parsons et M.A.V. Devanathan. Trans. Far. Soc. 49, 404 (1953)
4. P. Delahay. J. Phys. Chem. 70 (1966)
5. Revue, voir P. Delahay dans " Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering " Vol. 1, édité par P. Delahay Interscience Publishers, New York, N.Y. 1961, pp. 233-318
6. M. Sluyters Rehbach et J.H. Sluyters. Rec. trav. chim. 82 525(1963)
7. H. Gerischer. Z. Physik Chem., 198, 286 (1951)
8. W. Lorenz Z. Physik Chem. (Frankfurt) 26, 424 (1960)
9. R. de Levie, Electrochim. Acta, 10, 395 (1965)
10. M. Sluyters-Rehbach, B. Timmer et J.H. Sluyters Rec. Trav. chim. 82, 553 (1963)
11. M. Sluyters Rehbach et J.H. Sluyters, Rec. Trav. Chim. 83, 217, 967 (1963)
12. M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters Rec. Trav. Chim. 83, 983 (1964)
13. D.J. Kooijman et J.H. Sluyters. J. Electroanal. Chim. sous presse, le manuscrit a été aimablement communiqué par l'un des auteurs (J.H.S.)
14. M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters. Electrochim. Acta 11, 73 (1966)
15. Voir P. Delahay " double layer and electrode kinetics" Interscience Publishers, New York, N.Y., 1965, p. 47
16. P. Delahay et G.G. Susbielles. J. Phys. Chim. sous presse.
17. D.J. Kooijman, M. Sluyters Rehbach et J.H. Sluyters. Electrochim. Acta. sous presse.
18. R.L. Birke et D.K. Roe. Anal. Chem. 37, 450 (1965)
19. T. Berzins et P. Delahay. J. Am. Chem. Soc. 77, 6448 (1965)
20. P. Delahay, Adv. Electrochem., 1, 233-318 (1961)
21. V.N. Faddeyeva et N.M. Terent'ev " Tables of the Probability Integral for complex arguments " traduites par D.G. Fry. Pergamon Press Londres, 1961.
22. D. Inman, J. O'M. Bockris et E. Blomgren. J. Electroanal. Chem. 2 506 (1961)

23. H. Gerischer et M. Krauze, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 14, 184 (1958)

24. H. Matsuda, S. Oka et P. Delahay, J. Am. Chem. Soc. 81, 5077 (1959)

25. W.D. Weir et C.G. Enke, travail non publié, communication personnelle de C.G.E.

26. G.C. Barker " Transactions of the Symposium on Electrode Processes" E. Yeager - éditeur, John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y. 1961, p. 325

27. P. Delahay, J. Phys. Chem., 66, 2208 (1962)

28. W.H. Reinmuth, Anal. Chem., 34, 1272 (1962)

29. H. Gerischer et W. Vielstich, Z. Physik Chem. (Frankfurt) 3, 16, (1955)

30. R. Parsons, G. Tessari, Communication privée.

31. K.M. Josh, et R. Parsons, Electrochim. Acta, 4, 129 (1961)

32. C.D. Russell, J. Electroanal. Chem. 6, 486 (1963)

Conclusion générale

Le but principal de l'étude des mécanismes d'électrodes sans séparation a priori de la charge de la couche double et de la réaction électrochimique est l'accès aux paramètres permettant de caractériser la couche double.

Comme cela a été montré précédemment, il n'est pas possible de le faire pour n'importe quel système, les termes liés aux excès superficiels pouvant être négligeables en comparaison de ceux qui renferment le courant d'échange. Cependant, il semble bien qu'on ne peut pas espérer arriver à une connaissance aussi précise que dans le cas où il y a seulement adsorption d'un composant ou cation. Les travaux sur l'adsorption spécifique ont amené la création de modèles compliqués que l'on ne peut pas justifier entièrement à partir des données de l'expérience. Il est donc absolument nécessaire d'obtenir des précisions sur des grandeurs telles que le potentiel ou le champ ou la constante diélectrique de la couche double (compacte) avant de poursuivre l'élaboration de modèles. La même conclusion concerne l'électrocinétique et il est souhaitable que la présente approche ne soit pas un premier pas dans la même voie.

Table des matières

Introduction 1

La couche double avec adsorption sépcifique de cation - cas du fluorure de thallium 3

La couche double avec adsorption simultanée d'anion et de cation - cas du nitrate de thallium 28

Charge de la couche double à un interface métal-électrolyte en présence de réactions d'électrodes. Historique 57

Impédance de la couche double en présence de réactions d'électrodes 64

Mécanismes de relaxation des électrodes sans séparation à priori de la charge de la couche double 88

Conclusion générale 115